

**Lurdes Isabel Barros
Silva**

**Desenvolvimento de sensores de fibra óptica para
monitorização de compostos orgânicos voláteis em
ambientes industriais**

**Lurdes Isabel Barros
Silva**

**Desenvolvimento de sensores de fibra óptica para
monitorização de compostos orgânicos voláteis em
ambientes industriais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Armando da Costa Duarte, Professor Catedrático no Departamento de Química da Universidade de Aveiro e Doutora Teresa Alexandra Peixoto da Rocha Santos, Professora Auxiliar no ISEIT/Visu do Instituto Piaget.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

Aos meus pais e ao meu marido.

o júri

presidente

Prof. Doutor José Carlos Esteves Duarte Pedro
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor José António Rodríguez Vasquez
professor catedrático da Universidade do Vigo

Prof. Doutora Maria Isabel Almeida Ferra
professora catedrática da Universidade da Beira Interior

Prof. Doutor Armando da Costa Duarte
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Teresa Alexandra Peixoto da Rocha Santos
professora auxiliar do Instituto Piaget de Viseu

Doutora Marta Otero Cabero
investigadora auxiliar do CESAM - Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Aos meus supervisores Professores Doutores Armando da Costa Duarte e Teresa Alexandra Peixoto da Rocha Santos, o meu sincero agradecimento pela orientação, apoio, incentivo e disponibilidade, demonstradas na realização deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório Filipe Ferreira e Miguel Costa pelo apoio e constante disponibilidade.

À Doutora Cristina Freitas e ao Mestre Alexandre Panteleitchouk pela ajuda nas análises de microscopia electrónica.

Ao Instituto Piaget de Viseu pela disponibilização dos laboratórios para realização das experiências.

Ao Doutor Luís Alves e ao Doutor Eduardo Alves pela execução das análises de espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS).

À Doutora Regina Duarte pelo apoio prestado durante a execução das análises de termogravimetria.

Aos Senhores António Morais e Ivo Mateus pela prontidão demonstrada na execução de materiais de vidros e peças de Teflon.

Ao Carlos Carvalho, José Luís Rolo e Fernando Gonçalves pela disponibilidade na execução de peças de alumínio.

Ao Doutor Cândido Bariáin, ao Doutor Ignacio Matías, ao Mestre César Elosúa e ao Engenheiro Tarek Murad pela simpatia e conselhos na escolha dos equipamentos ópticos. A junção destes materiais, peças e equipamentos combinada com a experiência destes especialistas permitiu a montagem laboratorial e funcionamento dos sensores de fibra óptica.

Ao Lic. Miguel Freitas pela ajuda no estudo das derivadas na modelização da resposta analítica dos sensores de fibra óptica.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) pela bolsa de doutoramento concedida (SFRH/BD/17288/2004) e pelo financiamento do projecto “Development of a new Optical Fiber Chemical Sensor for in-situ monitoring of VOCs (VOCSENSOR)” (POCTI/CTA/44899/02).

A todos quanto de algum modo contribuíram para a realização desta tese.

palavras-chave

Sensores de fibra óptica, monitorização de gases, determinação de VOCs, detectores de fibra óptica

resumo

O objectivo geral deste trabalho consistiu no desenvolvimento de novos sensores químicos de fibra óptica (OF) para análise de compostos orgânicos voláteis (VOCs) em ambientes industriais. A componente de detecção dos sensores desenvolvidos é constituída por uma pequena secção de fibra óptica revestida com um filme de polímero. A morfologia dos filmes poliméricos foi analisada e caracterizada por microscopia electrónica de varrimento (SEM), sendo a espessura dos filmes determinada por espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS, acrónimo do inglês *Rutherford backscattering spectrometry*). O desempenho analítico dos sensores de OF foi avaliado relativamente a diferentes parâmetros operacionais, tais como, concentração da solução de revestimento, técnica de deposição do filme polimérico, temperatura da célula de injeção, temperatura de cura do material polimérico, caudal do gás de arraste, comprimento de onda e frequência de funcionamento do laser, configurações estruturais da célula de injeção e do tubo analítico.

Foram desenvolvidos dois sensores de OF a operar na região do infravermelho para determinação de diferentes classes de VOCs, nomeadamente hidrocarbonetos aromáticos, clorados e alifáticos, além de álcoois. Os sensores de OF desenvolvidos apresentaram adequadas características analíticas em termos de sensibilidade, linearidade, repetibilidade e reprodutibilidade do sinal analítico, sendo o tempo de resposta de aproximadamente 30 segundos. Foi também desenvolvido um sensor de OF para especiação de benzeno, tolueno e *o*-xileno a operar na região do visível (635 - 650 nm), tendo sido aplicado à análise de amostras reais de ar de uma indústria de solventes.

Relativamente à monitorização de VOCs em ambientes industriais, foi desenvolvido um sensor de OF para monitorização *in situ* e de forma remota (até uma distância máxima de 60 metros do local de amostragem) de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno (BTEX), utilizando um díodo laser a 1550 nm. O desempenho analítico do sensor desenvolvido foi comparado, para a determinação de BTEX, com a cromatografia gasosa acoplada à detecção com ionização de chama (GC-FID).

Foram ainda desenvolvidos dois detectores de fibra óptica acoplados a um cromatógrafo de gás para especiação de álcoois e hidrocarbonetos aromáticos. A metodologia desenvolvida baseada em cromatografia gasosa acoplada a um detector de fibra óptica (GC-OF) foi aplicada à análise de amostras reais de ar de uma indústria de solventes, comparando os respectivos resultados com os obtidos por GC-FID.

Por fim foi efectuado um estudo visando a obtenção de um modelo geral para a resposta analítica dos sensores de fibra óptica desenvolvidos.

keywords

Optical fibre sensors, gas monitoring, VOCs detection, optical fibre detectors

abstract

The main aim of this work was the development of new chemical optical fibre (OF) sensors for analysis of volatile organic compounds (VOCs) in industrial environments. The detection component of the developed sensors consisted on a small section of an optical fibre coated with a polymeric film. The polymeric film morphology was analysed and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the thickness of the film determined by Rutherford backscattering spectrometry (RBS). The analytical performance of the OF sensors was evaluated regarding some operational parameters, such as, concentration of the coating solution, deposition technique of the polymeric film, temperature of the injection cell, temperature of cure of the polymeric film, working wavelength and frequency of the laser, design of the injection cell and analytical tube, and flow rate of the carrier gas.

Two OF sensors operating in the infrared spectral region were developed for determination of different classes of VOCs, namely aromatic, chlorinated and aliphatic hydrocarbons and alcohols. The developed sensors showed high analytical sensitivity, linearity, repeatability, reproducibility of the analytical signal and a response time of about 30 seconds. An OF sensor was developed for benzene, toluene and *o*-xylene speciation operating in the visible region (635 - 650 nm) and applied to the analysis of actual samples of air from a solvent industry.

Regarding VOCs monitoring in industrial environments, an OF sensor was developed for *in situ* and remotely monitoring (at a maximum of 60 metres away from the sampling place) of benzene, toluene, ethylbenzene, *p*-xylene, *m*-xylene and *o*-xylene (BTEX) using a laser diode at 1550 nm. The analytical performance of the developed sensor was comparable to the determination of BTEX by gas chromatography - flame ionization detector (GC-FID).

Two analytical methods were also developed for speciation of alcohols and aromatic hydrocarbons. The developed methods were based on separation by gas chromatography and detection by an optical fibre detector (GC-OF) and they were applied to the analysis of actual air samples from a solvent industry. Their results were tested and compared to those obtained by GC-FID.

Finally, a general model was proposed for describing the analytical response of the developed optical fibre sensors.

Índice geral

Índice geral	xv
Índice de Tabelas	xxi
Índice de Figuras	xxvii
Objectivos e estrutura da dissertação	1
1. Introdução geral	5
1.1 Nota introdutória	7
1.2 Sensores de fibra óptica	7
1.3 Sensores químicos de fibra óptica	8
1.4 Sensores químicos de fibra óptica para determinação de compostos orgânicos voláteis	9
1.4.1 Origem do interesse analítico em compostos orgânicos voláteis	9
1.4.2 Tipos de arquitectura dos sensores de fibra óptica (OF) para monitorização de compostos orgânicos voláteis (VOCs)	10
1.4.2.1 Sensores intrínsecos de fibra óptica (OF) de reflexão	13
1.4.2.2 Sensores intrínsecos de fibra óptica (OF) de fluorescência	17
1.4.2.3 Sensores intrínsecos de fibra óptica (OF) de onda evanescente	17
a) Sensores baseados na utilização de fibras especiais	18
b) Sensores baseados em redes de Bragg	19
c) Sensores baseados em ressonância de plasma de superfície	19
d) Sensores baseados em revestimentos poliméricos	21
1.5 Referências	25
2. Desenvolvimento de sensores de fibra óptica (OF) para determinação de compostos orgânicos voláteis (VOCs)	29
2.1 Introdução	31
2.2 Desempenho analítico de filmes de siloxano no desenvolvimento de sensores de fibra óptica para determinação de benzeno, tolueno e o-xileno (BTX)	32
2.2.1 Escolha dos polímeros e preparação das soluções de revestimento	32
2.2.2 Técnicas de deposição e cura do filme polimérico	33
2.2.3 Montagem experimental do sensor de OF para determinação de benzeno, tolueno e o-xileno (BTX)	35

2.2.4	Resultados e discussão	39
2.2.4.1	Efeitos da utilização de filmes de diferentes siloxanos	39
a)	Estudos de superfície por microscopia electrónica	39
b)	Estudos de infravermelho	40
c)	Figuras de mérito do desempenho analítico	41
2.2.4.2	Efeito da concentração da solução de revestimento no desempenho analítico do sensor de fibra óptica (OF)	47
2.2.4.3	Comparação das técnicas de deposição do filme de polímero na superfície da fibra óptica (OF)	49
a)	Estudos de superfície por microscopia electrónica	49
b)	Figuras de mérito do desempenho analítico	50
2.2.4.4	Efeito das condições operacionais na estabilização do filme de revestimento	53
2.2.4.5	Efeito do número de ciclos na deposição do filme de polímero	60
2.2.4.6	Efeito da temperatura de cura do filme de polímero	65
2.2.4.7	Efeito do comprimento da zona sensível da fibra óptica (OF)	69
2.2.4.8	Desempenho analítico do sensor para detecção de BTX	70
2.3	<i>Avaliação de parâmetros operacionais no desenvolvimento de sensores de fibra óptica (OF) para determinação de compostos orgânicos voláteis (VOCs)</i>	<i>73</i>
2.3.1	Influência da temperatura da célula de injeção e do caudal do gás de arraste	73
2.3.2	Efeito do comprimento de onda e frequência de funcionamento do laser no sinal analítico	77
2.3.3	Efeito da configuração do tubo analítico e da célula de injeção no desempenho do sensor de fibra óptica (OF)	80
2.4	<i>Conclusões</i>	<i>85</i>
2.5	<i>Referências</i>	<i>85</i>
3.	Aplicações da tecnologia de fibra óptica (OF) na determinação de compostos orgânicos voláteis (VOCs)	89
3.1	<i>Introdução</i>	<i>91</i>
3.2	<i>Sensor de fibra óptica (OF) revestido com um filme de poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] (PMTFPS)</i>	<i>93</i>

3.2.1	Montagem experimental e detalhes analíticos do sensor de OF	93
3.2.2	Resultados e discussão	96
3.2.2.1	Potencial para calibração linear da resposta do sensor e limites de detecção	96
3.2.2.2	Estimativas da repetitibilidade e da reprodutibilidade	98
3.2.2.3	Avaliação do potencial para determinação de diferentes classes de VOCs	101
3.3	<i>Sensor de fibra óptica (OF) revestido com um filme de polidimetilsiloxano (PDMS)</i>	<i>104</i>
3.3.1	Montagem experimental e detalhes analíticos do sensor de OF	104
3.3.2	Resultados e discussão	105
3.4	<i>Sensor de fibra óptica (OF) revestido com um filme de poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] (PMTFPS) para especiação de benzeno, tolueno e o-xileno (BTX)</i>	<i>115</i>
3.4.1	Procedimento experimental	115
3.4.1.1	Montagem experimental e detalhes analíticos do sensor de OF	115
3.4.1.2	Aplicação da metodologia constituída por cromatografia de gás acoplada a um detector de ionização de chama (GC-FID)	118
3.4.1.3	Amostragem de BTX em ambientes industriais	118
3.4.2	Resultados e discussão	119
3.5	<i>Sensor de fibra óptica (OF) revestido com um filme de poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] (PMTFPS) para monitorização remota de benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno, m-xileno e o-xileno (BTEX)</i>	<i>133</i>
3.5.1	Procedimento experimental	133
3.5.1.1	Montagem experimental e detalhes analíticos para calibração do sensor de OF	133
3.5.1.2	Metodologia analítica incluindo montagem experimental para análise de BTEX em ambientes industriais	135
3.5.2	Resultados e discussão	137
3.6	<i>Detectores de fibra óptica (OF) acoplados a um cromatógrafo de gás para especiação e quantificação de VOCs</i>	<i>145</i>
3.6.1	Cromatografia em fase gasosa acoplada a um detector de fibra óptica (GC-OF) para especiação de álcoois	145
3.6.1.1	Montagem experimental e detalhes analíticos da metodologia GC-OF	145
3.6.1.2	Cromatografia em fase gasosa acoplada a um detector de ionização de chama (GC-FID) como método para comparação com GC-OF	146

3.6.1.3	Amostragem de álcoois em ambientes industriais	147
3.6.1.4	Preparação de soluções padrão	147
3.6.1.5	Resultados e discussão	148
3.6.2	Cromatografia em fase gasosa acoplada a um detector de fibra óptica (GC-OF) para especificação de hidrocarboneto aromáticos (BTEX)	156
3.6.2.1	Montagem experimental e detalhes analíticos da metodologia GC-OF	156
3.6.2.2	Cromatografia em fase gasosa acoplada a um detector de ionização de chama (GC- FID) como método para comparação com GC-OF	158
3.6.2.3	Amostragem de aromáticos em ambientes industriais	158
3.6.2.4	Resultados e Discussão	158
3.7	<i>Conclusões</i>	165
3.8	<i>Referências</i>	167
4.	Modelização da resposta analítica dos sensores de fibra óptica (OF)	171
4.1	<i>Introdução</i>	173
4.2	<i>Ensaio de calibração de um sensor de fibra óptica (OF) para determinação de tolueno</i>	175
4.3	<i>Avaliação da zona linear da resposta do sensor de fibra óptica (OF)</i>	177
4.4	<i>Determinação do modelo geral de calibração para a resposta do sensor de fibra óptica (OF)</i>	183
4.4.1	Estudo das propriedades da função SDS como modelo geral de calibração	187
4.4.2	Utilização do modelo SDS para cálculo da sensibilidade analítica e limite de detecção do sensor de fibra óptica (OF)	193
4.5	<i>Vantagens do modelo SDS relativamente ao modelo linear</i>	197
4.6	<i>Conclusões</i>	197
4.7	<i>Referências</i>	198
5.	Conclusões	201
<i>Anexo: Tabelas da comparação do desempenho analítico do método GC-OF e GC-FID na determinação de 10 misturas de álcoois e hidrocarbonetos aromáticos</i>		<i>205</i>

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 -	Etapas operacionais do processo de decapagem da fibra óptica.....	36
Tabela 2.2 -	Especificações técnicas da fonte óptica e do detector utilizados no desenvolvimento do sensor de OF.	37
Tabela 2.3 -	Sensibilidades analíticas obtidas na determinação de tolueno utilizando um sistema constituído por uma OF revestida com um filme de PDMSHEPMS e PDMS.....	46
Tabela 3.1 -	Variação de potência óptica (Δ dB) obtida em 4 semanas consecutivas, para diferentes quantidades de tolueno e benzeno, com o mesmo sensor.	99
Tabela 3.2 -	ANOVA dos resultados obtidos na determinação de tolueno e benzeno em 4 semanas consecutivas; DF - graus de liberdade, SS - soma dos quadrados; MS - quadrados médios; F - teste F; p - probabilidade.	100
Tabela 3.3 -	Variações de potência óptica obtidas em semanas sucessivas, para 5 injeções de etilbenzeno e xileno, para o mesmo sensor.	113
Tabela 3.4 -	Variações de potência óptica obtidas em semanas sucessivas, para 5 injeções de tetracloreto de carbono e clorofórmio, para o mesmo sensor.	113
Tabela 3.5 -	Variações de potência óptica obtidas em semanas sucessivas, para 5 injeções de heptano e octano, para o mesmo sensor.	114
Tabela 3.6 -	Variações de potência óptica obtidas em semanas sucessivas, para 5 injeções de etanol e butanol, para o mesmo sensor.	114
Tabela 3.7 -	Variação de potência óptica obtida em semanas sucessivas, para 5 injeções de 0,05 μ g de benzeno, para o mesmo sensor.	123
Tabela 3.8 -	ANOVA dos resultados obtidos na determinação de 0,05 μ g de benzeno em 4 semanas consecutivas; DF - graus de liberdade, SS - soma dos quadrados; MS - quadrados médios; F - teste F; p - probabilidade.....	123
Tabela 3.9 -	Quantidades de benzeno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 1 a 5.	124
Tabela 3.10 -	Quantidades de benzeno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 6 a 10.	125
Tabela 3.11 -	Quantidades de tolueno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 1 a 5.	126
Tabela 3.12 -	Quantidades de tolueno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 6 a 10.	127

Tabela 3.13 -	Quantidades de <i>o</i> -xileno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 1 a 5.	128
Tabela 3.14 -	Quantidades de <i>o</i> -xileno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 6 a 10.	129
Tabela 3.15 -	Estimativa de custos do sensor de fibra óptica (OF).	131
Tabela 3.16 -	Comparação dos resultados obtidos com o GC-FID e sensor de OF, para 5 amostras de ar de uma indústria de solventes.	131
Tabela 3.17 -	Resultados obtidos (média e desvio padrão) durante a análise de ar de um ambiente confinado de uma indústria de solventes, obtidos pelo sensor de OF e por GC-FID.	144
Tabela 3.18 -	Condições operacionais do processo de amostragem de álcoois em atmosferas confinadas.	147
Tabela 3.19 -	Nome (IUPAC e trivial) e fórmula molecular dos álcoois analisados.	148
Tabela 3.20 -	Composição das soluções padrão utilizadas para a calibração de ambos os métodos GC-OF e GC-FID.	148
Tabela 3.21 -	Parâmetros de calibração obtidos para ambos os métodos GC-OF e GC-FID.	152
Tabela 3.22 -	Resultados obtidos na análise de 5 amostras reais de ar recolhidas numa indústria de solventes, com os métodos GC-FID e GC-OF.	155
Tabela 3.23 -	Temperatura de ebulição e pressão de vapor dos compostos aromáticos analisados pelo método GC-OF e respectiva sensibilidade analítica.	161
Tabela 3.24 -	Resultados obtidos para 5 amostras de ar de uma indústria de solventes portuguesa com os métodos GC-FID e GC-OF.	164
Tabela 4.1 -	Esquema experimental e características operacionais do sensor de OF para determinação de tolueno.	175
Tabela 4.2 -	Parâmetros obtidos para o modelo linear de calibração.	179
Tabela 4.3 -	ANOVA da aplicação do modelo linear na calibração; DF - graus de liberdade, SS - soma dos quadrados; MS - quadrados médios; F - teste F; p – probabilidade.	179
Tabela 4.4 -	Lista de equações obtidas no estudo do ajuste linear da resposta analítica do sensor de OF.	180
Tabela 4.5 -	Parâmetros obtidos para o modelo linear de calibração utilizando todos os pontos experimentais.	181
Tabela 4.6 -	ANOVA da aplicação do modelo linear na calibração utilizando todos os pontos experimentais; DF - graus de liberdade, SS - soma dos quadrados; MS - quadrados médios; F - teste F; p – probabilidade.	182

Tabela 4.7 -	Lista de equações obtidas no estudo do ajuste da resposta analítica do sensor de OF.....	184
Tabela 4.8 -	Parâmetros do modelo de calibração SDS obtido para o sensor de fibra óptica (OF).	186
Tabela 4.9 -	ANOVA da curva de calibração do modelo SDS; DF - graus de liberdade, SS - soma dos quadrados; MS - quadrados médios; F - teste F; p – probabilidade.	186

Índice de Figuras

Figura 1.1 -	Representação esquemática da diferença entre a configuração de um sensor de fibra óptica extrínseco (a) e intrínseco (b).	11
Figura 1.2 -	Esquema de um sensor de fibra óptica extrínseco baseado em interferómetros Fabry-Perot.	12
Figura 1.3 -	Representação esquemática de um acoplador direccional de fibra óptica (P1 – porta 1, P2 – porta 2, P3 – porta3 e P4 – porta 4).	14
Figura 1.4 -	Esquema do tipo de montagem experimental utilizada em sensores de fibra óptica intrínsecos baseados em reflexão.	16
Figura 1.5 -	Exemplo da configuração de um sensor de fibra óptica baseado em ressonância de plasma de superfície.	21
Figura 2.1 -	Representação esquemática dos dispositivos desenvolvidos para a deposição do filme polimérico; a - imersão (DC), b - velocidade constante (CR), c - pulverização (SP); A - aerógrafo, AR – ar, CP - câmara de deposição, CS - solução de revestimento, MA - braço mecânico, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, RS - sistema de rotação, S - suporte.	34
Figura 2.2 -	Representação esquemática da montagem experimental (a) e detalhes de funcionamento (b) do sensor de OF; AT - tubo analítico, F - fotodetector, IC - célula de injeção, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, R - rotâmetro, TH - fita de aquecimento, TP - conector de Teflon.	35
Figura 2.3 -	Fotografia da montagem descrita esquematicamente na Figura 2.2; AT - tubo analítico, F - fotodetector, IC - célula de injeção, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, O - o-ring, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, R - rotâmetro, TP - conector de Teflon, V - vedante.	38
Figura 2.4 -	Imagens obtidas em SEM da superfície da OF revestida com um filme de PMTFPS, PDMSHEPMS e PDMS; OF - fibra óptica revestida com um filme polimérico, SS - plataforma do amostrador do microscópio electrónico.	39
Figura 2.5 -	Espectros de infravermelho dos polímeros: PMTFPS (a), PDMSHEPMS (b) e PDMS (c).	41
Figura 2.6 -	Resposta do sensor para injeções de 0,05 e 0,08 µg de tolueno usando uma OF revestida com filmes de PMTFPS, PDMSHEPMS e PDMS.	42
Figura 2.7 -	Respostas do sensor de OF para quantidades diferentes de tolueno, revestido com filmes poliméricos diferentes: PMTFPS, PDMSHEPMS e PDMS; a - variação de	

	potência óptica (média e desvio padrão) obtido para 5 ensaios efectuados para cada quantidade de tolueno testada; b - experiências de calibração.	43
Figura 2.8 -	Efeitos da concentração da solução de revestimento; a - imagens obtidas por microscopia óptica com ampliação de 160x da superfície da OF revestida com PMTFPS a 1 % e com ampliação de 64x de uma OF decapada sem revestimento polimérico; b - resposta do sensor obtida para o tolueno, usando uma OF revestida com uma solução de revestimento com duas concentrações diferentes (0,1 e 0,01 %).	48
Figura 2.9 -	Imagens obtidas em SEM para uma fibra óptica (OF) revestida com um filme de polímero depositado por 3 técnicas diferente: a - imersão (DC), b - velocidade constante (CR), c - pulverização (SP); OF - fibra óptica revestida com um filme de PMTFPS, PF - expansão para melhor visualização da homogeneidade da superfície do filme polimérico, SS - plataforma do amostrador do microscópio electrónico.	50
Figura 2.10 -	Resposta do sensor de fibra óptica (OF) na determinação de tolueno usando uma OF revestida com um filme de PMTFPS depositado por 3 técnicas diferentes (imersão (DC), velocidade constante (CR) e pulverização (SP)); a - resposta analítica para injeções de tolueno de 0,05 µg; b - média e desvio padrão obtido para 5 ensaios para cada quantidade de tolueno injectada; c - zona de resposta linear obtida para o tolueno com um sistema analítico constituído por uma OF revestida com PMTFPS e utilizando 3 técnicas diferentes (DC, CR e SP) para deposição do filme.	52
Figura 2.11 -	Imagens de SEM da superfície da OF revestida com um filme polimérico não curado e estabilizado sem corrente gasosa; OF - fibra óptica revestida com material polimérico, SS - plataforma do amostrador do SEM.	54
Figura 2.12 -	Imagens de SEM da superfície da OF revestida com um filme polimérico sem cura, com estabilização em corrente gasosa; OF - fibra óptica revestida com material polimérico, SS - plataforma do amostrador do SEM.	54
Figura 2.13 -	Registo do sinal obtido para uma fibra óptica revestida com material polimérico sem cura, com estabilização sem corrente gasosa.	55
Figura 2.14 -	Registo do sinal obtido para uma fibra óptica revestida com material polimérico sem cura e com estabilização com corrente gasosa.	56
Figura 2.15 -	Sinal analítico obtido com diferentes volumes de tolueno, utilizando uma OF revestida com material polimérico sem cura e estabilizado sem corrente gasosa.	56
Figura 2.16 -	Sinal analítico obtido com diferentes volumes de tolueno utilizando uma OF revestida com material polimérico sem cura e estabilizado com corrente gasosa.	57
Figura 2.17 -	Imagens obtidas em SEM das superfícies OF revestidas com filmes de polímero curados a 70 °C, estabilizados a condições operacionais diferentes: a - revestimento	

sem estabilização; b - revestimento estabilizado durante 24 horas sem corrente gasosa; c - revestimento estabilizado durante 24 horas com um caudal constante de azoto; OF - fibra óptica revestida com um filme de PMTFPS, PF - ampliação da superfície do revestimento, SS - plataforma do amostrador do SEM.	58
Figura 2.18 - Resposta do sensor obtida usando uma OF revestida com um filme de polímero estabilizado a diferentes condições operacionais; a - sinal óptico para um sistema sem injeções de tolueno; b - variação de potência óptica obtida durante a determinação de tolueno; 1 - revestimento sem estabilização; 2 - revestimento estabilizado durante 24 horas sem fluxo de gás de arraste; 3 - revestimento estabilizado durante 24 horas com um caudal constante (10 mL min^{-1}) de gás de arraste (N_2).	59
Figura 2.19 - Imagens de SEM de uma superfície da OF revestida com 1 (a) e 3 (b) ciclos de deposição de material polimérico; OF - fibra óptica, SS - plataforma do amostrador do microscópio electrónico.	62
Figura 2.20 - Resposta do sensor para diferentes quantidades injectadas de tolueno numa gama entre 0,04 e 0,08 μg , usando uma OF revestida com 1 e 3 ciclos de deposição de material polimérico.	63
Figura 2.21 - Resposta do sensor para quantidades diferentes de tolueno usando uma OF revestida com um filme de polímero efectuando 1 e 3 ciclos de deposição; a - média e desvio padrão obtidos para 5 ensaios para cada quantidade (numa gama entre 0,03 e 0,09 μg) de tolueno testada; b - zona linear da resposta do sensor para quantidades diferentes de tolueno (numa gama entre 0,04 e 0,08 μg).	64
Figura 2.22 - Imagens de SEM da superfície da OF revestida com um filme de polímero curado às seguintes temperaturas: 25 °C (a), 70 °C (b) e 140 °C (c); OF - fibra óptica revestida com um filme de PMTFPS, PF - superfície do filme polimérico, SS - plataforma do amostrador do microscópio electrónico.	66
Figura 2.23 - Decréscimo de potência óptica (média e desvio padrão) obtido para 5 ensaios efectuados para cada quantidade de tolueno analisada, usando filmes poliméricos curados a 25 °C, 70 °C e 140 °C.....	67
Figura 2.24 - Calibração linear obtida para o tolueno usando filmes poliméricos curados a 25 °C, 70 °C e 140 °C.	67
Figura 2.25 - Análise de TG de uma OF revestida com um filme de PMTFPS e do branco (OF sem revestimento polimérico).....	68
Figura 2.26 - Efeito do comprimento da zona sensível no desempenho analítico do sensor na análise de 0,06 μg de tolueno; CC - gama linear de resposta do sensor.	69

Figura 2.27 - Resposta do sensor para BTX: gráfico do lado esquerdo contém os resultados obtidos para a calibração; gráficos do lado direito contém os perfis da resposta do sensor para injeções de 0,04 µg de BTX.....	72
Figura 2.28 - Resposta do sensor após injeção de 860 µg de tolueno a diferentes temperaturas da célula de injeção (25 °C; 50 °C; 75 °C; 100 °C e 120 °C).....	74
Figura 2.29 - Resposta do sensor após injeções de 860 µg de tolueno e 435 µg de benzeno, a diferentes caudais do gás de arraste; a - exemplo do perfil da resposta do sensor; b - decréscimo de potência óptica obtida para 5 injeções efectuadas a cada caudal do gás de arraste.	76
Figura 2.30 - Resposta de sensor para injeções de 430 µg de tolueno (a) e 435 µg de benzeno (b) a 1310 e 1550 nm.....	78
Figura 2.31 - Resposta do sensor para injeções de tolueno (860 µg) e benzeno (870 µg) a diferentes frequências de funcionamento do laser; a - exemplo do perfil de resposta analítica do sensor, b - valor médio e desvio padrão obtidos para o decréscimo de potência óptica, de 5 injeções efectuadas em cada modo de frequência de funcionamento do laser analisados.	79
Figura 2.32 - Representação esquemática dos modelos estruturais desenvolvidos para o tubo analítico (T) e para a célula de injeção (I); TSE - tubo analítico sem estrangulamento, TCE - tubo analítico com estrangulamento, ICQ - célula de injeção com quebra de bolha, ISQ - célula de injeção sem quebra de bolha; BB - quebra de bolha, CG - célula de vidro, GT - tubo de vidro, IS - septo de injeção, NR – estrangulamento do tubo analítico, OF - fibra óptica, PP - placa porosa, TP - conector de Teflon.....	81
Figura 2.33 - Resposta do sensor obtida durante o estudo da influência da configuração estrutural do tubo analítico (TSE - tubo analítico sem estrangulamento; TCE6, TCE9 e TCE12 - tubo analítico com um estrangulamento de 6, 9 e 12 mm de comprimento, respectivamente), a - perfil da resposta analítica do sensor para TSE e TCE; b - média e desvio padrão do decréscimo de potência óptica obtida para 5 ensaios efectuados para cada tubo analítico testado.	82
Figura 2.34 - Resposta do sensor obtida durante o estudo da influência da configuração da célula de injeção; ICQ - célula de injeção com quebra de bolha; ISQ6, ISQ9 e ISQ - célula de injeção sem quebra de bolha de 6, 9 e 12 cm de altura.	84
Figura 3.1 - Representação esquemática da montagem experimental desenvolvida para determinação de VOCs por OF; AT - tubo de analítico, F – fotodíodo, G - <i>index matching gel</i> , IC - célula de injeção, L – laser, N - azoto, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, P1, P2, P3 e P4 - Porta 1, Porta 2, Porta 3 e Porta 4, PC – computador	

	para aquisição e processamento dos resultados, R – rotâmetro, TH - fita de aquecimento, TP - conector de Teflon.	94
Figura 3.2 -	Resposta do sensor para diferentes quantidades de benzeno (B) numa gama entre 87 µg e 2784 µg, e tolueno (T) numa gama entre 86 e 514 µg.	96
Figura 3.3 -	Parâmetros da calibração linear obtidos com sistema analítico desenvolvido para injeções de benzeno e tolueno numa gama entre 87 e 2784 µg e 86 e 514 µg, respectivamente.	97
Figura 3.4 -	Variação de potência óptica obtida durante uma série de 5 injeções de tolueno (430 µg) e benzeno (435 µg) com um intervalo de aproximadamente 2 minutos entre injeções.	98
Figura 3.5 -	Resposta do sensor de fibra óptica para injeções de hidrocarbonetos clorados, nomeadamente clorofórmio (2972 µg) e tetracloreto de carbono (3178 µg).	101
Figura 3.6 -	Resposta do sensor de fibra óptica para injeções de 2 classes diferentes de VOCs, nomeadamente alguns hidrocarbonetos alifáticos (3219 µg de pentano, 1260 µg de hexano e 1550 µg de ciclohexano) e um acetato (1802 µg de acetato de etilo).	102
Figura 3.7 -	Resposta do sensor de fibra óptica para álcoois, nomeadamente metanol (1580 µg), etanol (1573 µg), propanol (1573 µg) e butanol (1606 µg).	103
Figura 3.8 -	Representação esquemática da montagem experimental do sensor de OF; AT - tubo analítico, CI - câmara isotérmica, F - fotodetector, G - <i>index matching liquid</i> , IC - célula de injeção, L – laser ($\lambda = 1550$ nm), OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, R – rotâmetro, TH - fita de aquecimento.	104
Figura 3.9 -	Resposta do sensor para injeções de 2 hidrocarbonetos aromáticos, nomeadamente etilbenzeno e xileno.	105
Figura 3.10 -	Calibração linear obtida com o sensor desenvolvido para o etilbenzeno e o xileno.	106
Figura 3.11 -	Resposta do sensor para injeções de 2 hidrocarbonetos de alifáticos, heptano e octano.	107
Figura 3.12 -	Calibração linear obtida com sensor desenvolvido para o heptano e o octano.	108
Figura 3.13 -	Resposta do sensor para injeções de diferentes quantidades de 2 hidrocarbonetos clorados (clorofórmio e tetracloreto de carbono).	109
Figura 3.14 -	Calibração linear obtida com o sensor desenvolvido para o tetracloreto de carbono e o clorofórmio.	110
Figura 3.15 -	Resposta do sensor durante a análise de diferentes quantidades de álcoois (etanol e butanol).	111

Figura 3.16 -	Calibração linear obtida com sistema analítico desenvolvido para injeções de etanol e butanol entre 7 e 40 µg.	112
Figura 3.17 -	Representação esquemática da montagem experimental utilizada no desenvolvimento do sensor de OF; AT - tubo analítico, FP - fibra revestida com PDMS, F - fotodetector, GT - tubo de vidro, IC - célula de injeção, L - laser, NR - estrangulamento do tubo analítico, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, P1, P2 e P3 - portas 1, 2 e 3, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, R - rotâmetro, SC - câmara escura, TH1 e TH2 - fitas de aquecimento, TP - conector de Teflon.	116
Figura 3.18 -	Resposta do sensor para quantidades diferentes de BTX; a - calibração obtida para o sensor de OF para quantidades de BTX numa gama entre 0,04 e 0,08 µg; b - exemplo do perfil de resposta do sensor para injeções de BTX de 0,04 e 0,06 µg.	121
Figura 3.19 -	Calibração linear obtida para o benzeno, tolueno e xileno como o método GC-FID.	122
Figura 3.20 -	Resultados obtidos para 10 misturas padrão de BTX pelo método GC-FID e sensor de OF.	130
Figura 3.21 -	Diminuição de potência óptica obtida para uma mistura de 0,05 µg de etanol, propanona, éter de etilo e clorofórmio (linha preta). A linha a cinzento representa a resposta analítica típica para uma mistura de BTX (0,05 µg).	132
Figura 3.22 -	Representação esquemática da montagem experimental utilizada para a calibração do sensor; AR - ar, AT - tubo analítico, F - fotodetector, GT - tubo de vidro, IC - célula de injeção, L - laser, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador portátil para aquisição e processamento dos resultados, PF - fibra revestida com PDMS, R - rotâmetro, TH1 e TH2 - fitas de aquecimento, V1 e V2 - válvulas de 3 vias.	134
Figura 3.23 -	Representação esquemática da montagem experimental (a) utilizada para monitorização <i>in situ</i> de BTEX e detalhes de funcionamento (b) do sistema analítico; AR - ar, AT - tubo analítico, F - fotodetector, FM - medidor de caudal, GT - tubo de vidro, L - laser, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador portátil para aquisição e processamento dos resultados, PF - fibra de PDMS, R - rotâmetro, TH2 - fita de aquecimento, TP - conector de Teflon, V1 e V2 - válvulas de 3 vias, VP - bomba de vácuo.	136
Figura 3.24 -	Variação de potência óptica ao longo do tempo obtida para uma mistura de BTEX com o sensor de OF.	137
Figura 3.25 -	Calibração do sensor com quantidades de benzeno, tolueno, etilbenzeno, <i>p</i> -xileno, <i>m</i> -xileno e <i>o</i> -xileno entre 0,03 e 0,07 µg.	138

Figura 3.26 -	Calibração linear obtida para o GC-FID com quantidades de benzeno, tolueno, etilbenzeno, <i>p</i> -xileno, <i>m</i> -xileno e <i>o</i> -xileno entre 0,05 e 0,09 µg.	139
Figura 3.27 -	Comparação da determinação de BTEX (média e desvio padrão) pelo método CG-FID e pelo sensor de OF.	140
Figura 3.28 -	Variação de potência óptica obtida para uma mistura de 0,05 µg de propanona, éter de etilo e clorofórmio, durante o estudo de interferentes na análise de BTEX pelo sensor de OF. A linha cinzenta representa a diminuição de potência óptica obtida durante a determinação de BTEX.	142
Figura 3.29 -	Variação de potência óptica ao longo do tempo obtida para a amostra 1 de ar de um ambiente industrial.	143
Figura 3.30 -	Cromatograma obtido para a amostra 1 de ar de um ambiente industrial com o método GC-FID.	143
Figura 3.31 -	Representação esquemática da montagem experimental do método GC-OF; AT - tubo analítico, C - coluna capilar, F - fotodetector, GC - cromatógrafo de gás, GT - tubo de vido, I - injector, L - laser, NR - estrangulamento do tubo analítico, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, TP - conector de Teflon, TP-F - conector de Teflon com ferrule.	146
Figura 3.32 -	Sinais analíticos obtidos com o método GC-OF para uma mistura padrão de 2-propenol, 1-propanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 1-butanol, 3-metil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, ciclohexanol e 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona.	149
Figura 3.33 -	Calibração linear obtida com o método GC-OF para vários álcoois.	151
Figura 3.34 -	Calibração linear obtida com o método GC-FID para vários álcoois.	151
Figura 3.35 -	Comparação dos resultados obtidos com o método CG-FID e CG-OF na análise de misturas padrão de álcoois.	153
Figura 3.36 -	Representação esquemática da montagem experimental utilizada na especiação de BTEX pelo método GC-OF; AT - tubo analítico, C - coluna capilar, F - fotodetector, GC - cromatógrafo de gás, GT - tubo de vido, I - injector, L - laser, NR - estrangulamento do tubo analítico, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, TP - conector de Teflon, TP-F - conector de Teflon com ferrule.	157
Figura 3.37 -	Decréscimo de potência óptica em função do tempo obtido pelo método GC-OF para uma mistura padrão de benzeno, tolueno, etilbenzeno, <i>p</i> -xileno, <i>m</i> -xileno e <i>o</i> -xileno.	159
Figura 3.38 -	Calibração linear obtida com o método GC-OF, para injeções de benzeno, tolueno, etilbenzeno, <i>p</i> -xileno, <i>m</i> -xileno e <i>o</i> -xileno entre 0,05 e 0,09 µg.	160

Figura 3.39 - Comparação dos resultados obtidos com os métodos CG-FID e CG-OF para hidrocarboneto aromáticos.....	162
Figura 3.40 - Variação de potência óptica obtida para a amostra 1 de ar de um ambiente industrial com o método GC-OF.....	163
Figura 3.41 - Cromatograma obtido para a amostra 1 de ar de um ambiente industrial com o método GC-FID.....	163
Figura 4.1 - Aspecto geral da resposta observada para sensores de fibra óptica.....	174
Figura 4.2 - Resposta do sensor para diferentes quantidades injectadas de tolueno numa gama entre 0,03 µg e 0,09 µg (a escala de tempo para cada ensaio é entre 0 e 120 s).....	176
Figura 4.3 - Resposta do sensor obtida na determinação de tolueno (0,04 µg) em 5 ensaios diferentes.....	177
Figura 4.4 - Resposta do sensor para quantidades diferentes de tolueno; a - decréscimo de potência óptica (média e desvio padrão) obtida para 5 ensaios para cada quantidade de tolueno testada, b - zona linear da resposta do sensor para quantidades de tolueno numa gama entre 0,04 e 0,08 µg.....	178
Figura 4.5 - Calibração obtida para 5 ensaios (com 5 réplicas em cada ensaio) para cada quantidade de tolueno, numa gama entre 0,04 e 0,08 µg.....	180
Figura 4.6 - Gráfico dos resíduos para o modelo de calibração usado.....	182
Figura 4.7 - Tipos de curvas cumulativas sigmoidais duplas simétricas. (Adaptado de TableCurve 2D [10]).....	183
Figura 4.8 - Ajuste do modelo SDS à resposta do sensor em toda a gama de quantidades de tolueno testadas (de 0,03 a 0,09 µg).....	185
Figura 4.9 - Gráfico dos resíduos para o modelo de calibração SDS.....	187
Figura 4.10 - Representação gráfica da primeira derivada da função obtida pelo modelo de calibração SDS.....	189
Figura 4.11 - Representação gráfica da segunda derivada da função obtida pelo modelo de calibração SDS.....	191
Figura 4.12 - Representação esquemática do erro associado ao critério de cálculo do limite de detecção.....	194
Figura 4.13 - Representação esquemática da tangente à função no ponto de inflexão, das assíntotas horizontais da função SDS e dos limites de detecção inferior e superior.....	197

Objectivos e estrutura da dissertação

É fundamental prevenir e reduzir os efeitos directos e indirectos das emissões de compostos orgânicos voláteis para o ambiente, sobretudo no ambiente industrial, com o intuito de salvaguardar o direito do trabalhador a um ambiente saudável e isento de potenciais riscos para a saúde. Pelo que, é facilmente entendida a necessidade de monitorização contínua destes compostos em instalações de fabrico de produtos químicos voláteis, calçado, produtos farmacêuticos, revestimentos, vernizes, tintas e adesivos, além de actividades que envolvam limpezas a seco. Em virtude da diversidade de factores de risco para a saúde humana deste tipo de indústrias e actividades, e uma vez que a relação do Homem com o Ambiente não é passiva, torna-se imperativo investir em medidas que permitam monitorizar e melhorar a qualidade do ar interior, diminuindo, desta forma, a exposição ocupacional a factores nocivos à saúde dos indivíduos.

Os sensores de fibra óptica apresentam diversas vantagens analíticas que os tornam particularmente úteis na monitorização ambiental de compostos orgânicos voláteis, tais como: reduzidas dimensões, fácil miniaturização, possibilidade de detecção *in situ* de forma contínua e remota de analitos de interesse.

Tendo por base as potencialidades inerentes à detecção por fibra óptica, torna-se evidente a necessidade de desenvolver mais trabalho no desenvolvimento de metodologias analíticas práticas, simples (de fácil utilização e que impliquem pouco investimento), precisas, selectivas, de elevada sensibilidade e reprodutibilidade para análise de vapores orgânicos. Esta dissertação teve por base os seguintes objectivos:

- ▶ desenvolvimento de sensores químicos de fibra óptica para determinação de compostos orgânicos voláteis;
- ▶ estudo de diferentes filmes poliméricos depositados na superfície da fibra óptica, por exemplo, em termos de morfologia e espessura;
- ▶ aplicação e avaliação dos dispositivos de fibra óptica para monitorização *in situ* e em tempo real de compostos orgânicos voláteis em ambientes industriais; comparação do desempenho analítico dos dispositivos desenvolvidos com uma metodologia analítica de referência (cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização de chama);
- ▶ desenvolvimento de detectores de fibra óptica acoplados a um cromatógrafo de gás para especiação e quantificação de compostos orgânicos voláteis, com posterior aplicação à análise de amostras reais (ar de espaços industriais confinados).

► determinação do modelo de calibração e estudo da resposta dos dispositivos analíticos baseados na tecnologia de fibra óptica.

Esta dissertação encontra-se organizada em cinco capítulos. No primeiro capítulo procede-se a uma introdução geral sobre os sensores de fibra óptica, as diferentes arquitecturas desenvolvidas na implementação deste tipo de dispositivos, com especial ênfase nos sensores químicos de fibra óptica para monitorização de vapores orgânicos.

No segundo capítulo é estudada a morfologia e espessura dos filmes poliméricos depositados na superfície da fibra óptica, bem como o estudo de diferentes parâmetros operacionais no desempenho analítico dos sensores de fibra óptica, tais como: temperatura da célula de injeção, caudal do gás de arraste, comprimento de onda e frequência de funcionamento do laser, configuração estrutural do tubo e da célula de injeção.

No terceiro capítulo descreve-se o desenvolvimento e implementação de sensores químicos de fibra óptica para monitorização de diferentes classes de compostos orgânicos voláteis, bem como a aplicação de um sensor de fibra óptica para monitorização remota de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno (BTX) em ambientes industriais. Neste capítulo descreve-se o desenvolvimento e respectiva aplicação de detectores de fibra óptica acoplados a um cromatógrafo de gás à especificação de álcoois e hidrocarbonetos aromáticos. Neste estudo são também apresentados os resultados da comparação da metodologia analítica desenvolvida (GC-OF) com um método de referência (GC-FID), bem como a sua aplicação à análise de amostras reais.

No quarto capítulo é efectuado um estudo sobre a modelização da resposta analítica do sensor de fibra óptica e consequentes aplicações do modelo no cálculo dos parâmetros de interesse analítico. Neste estudo são também evidenciadas as vantagens do modelo de calibração cumulativo sigmoidal duplo simétrico (SDS) relativamente ao modelo de calibração linear.

Finalmente o último capítulo é constituído pelas conclusões gerais sobre o trabalho apresentado na dissertação.

O trabalho resultante desta dissertação deu origem a nove artigos que foram submetidos a revistas científicas que constam do *Science Citation Index*, tendo sido sete já publicados.

1. Introdução geral

1.1 Nota introdutória

Neste trabalho foram desenvolvidos sensores químicos para determinação de compostos orgânicos voláteis, com base na tecnologia de fibra óptica. A construção destes sensores/detectores teve por base a utilização de revestimentos poliméricos (material transdutor) depositados sobre a secção terminal de uma fibra óptica.

Neste capítulo serão abordados alguns conceitos teóricos inerentes aos sensores químicos de fibra óptica, tipos de sensores de fibra óptica para determinação de compostos orgânicos voláteis e princípios de funcionamentos destes mesmos sensores.

1.2 Sensores de fibra óptica

No decorrer dos últimos 30 anos os sensores de fibra óptica (OF, da sigla inglesa para *optical fibre*), têm constituído uma área de interesse crescente e de grande desenvolvimento científico, assumindo um papel relevante no âmbito do desenvolvimento de novas tecnologias analíticas.

Actualmente os sensores de OF apresentam numerosas aplicações em diversos sectores industriais e de investigação científica, com elevado desempenho na medição de várias grandezas físicas e químicas, tais como: rotação, aceleração, temperatura, pressão, acústica, vibração, posição linear e angular, tensão, humidade, viscosidade, concentração de vários elementos e espécies químicas (p.e., pH). O crescente aumento da utilização de componentes de fibra óptica nas diferentes áreas, com especial relevância nas redes de telecomunicações, tem resultado na produção em larga escala de diversos componentes ópticos e electrónicos, com aplicação no desenvolvimento de sensores de OF. Sendo que este aumento da disponibilidade de componentes tem contribuído de igual modo para a redução dos custos associados ao desenvolvimento deste tipo de sensores.

Os sensores de OF apresentam diversas vantagens que os tornam particularmente atractivos relativamente aos denominados sensores convencionais de base eléctrica, tais como: transmissão dos sinais a longa distância, elevada capacidade para multiplexagem e imunidade a interferências electromagnéticas.

1.3 Sensores químicos de fibra óptica

Durante a última década e no que se refere à monitorização de poluentes, tem-se verificado uma crescente incidência de novos estudos no desenvolvimento de sensores químicos. Estes sensores são particularmente úteis para monitorização ambiental, sobretudo quando fornecem informação contínua ou semi-contínua sobre flutuações rápidas, ou imprevisíveis, na concentração de um ou mais parâmetros analíticos simultaneamente, ou medidas da concentração de analitos sem pré-tratamento ou amostragem. O sensor químico pode também oferecer vantagens competitivas sobre os métodos convencionais de análise, se este se revelar um método menos dispendioso, mais rápido e/ou mais fácil de usar. Com a introdução da OF no campo da química analítica, verificaram-se grandes desenvolvimentos no que concerne a sensores químicos. Os sensores químicos de OF combinam as vantagens inerentes à detecção e transmissão de dados por fibras ópticas e as vantagens de um sensor químico, fazendo uso da interacção entre a óptica e elementos de reconhecimento de substâncias químicas. Neste tipo de sensor, a capacidade de propagação do feixe de luz na fibra é influenciada pelas propriedades do núcleo e do revestimento da OF. Se ocorrer uma mudança de propriedades quando a fibra interage com o analito, a capacidade de propagação do feixe de luz na fibra sofre alterações, resultando num reconhecimento químico da substância em análise através da monitorização da alteração dos sinais ópticos.

Os sensores de OF apresentam elevado potencial para monitorização da concentração de espécies químicas de interesse, em tempo real, em contínuo e *in situ*. Para além destas vantagens salientam-se também:

- ▶ Podem constituir a base de importantes progressos no âmbito da monitorização ambiental, controlo de processos industriais, biotecnologia, química clínica, entre outros;
- ▶ Baixo peso, dimensões reduzidas e facilidade de miniaturização;
- ▶ Possibilidade de instalação de vários sensores num só cabo de fibra óptica, reduzindo os custos de instalação de redes complexas de sensores;
- ▶ Possibilidade de detecção e análise remota de amostras de difícil acesso, amostras em salas ultra-limpas ou em ambientes hostis, quimicamente adversos ou radioactivos;

- ▶ Análise de vários analitos simultaneamente, uma vez que os sinais ópticos podem diferir no comprimento de onda, fase, polarização e intensidade.
- ▶ Realização de análises em tempo real, sem amostragem ou pré-tratamento da amostra;
- ▶ Podem ser incluídos em métodos de análise não destrutivos;
- ▶ Possibilidade de utilizar a rede existente de comunicações ópticas, permitindo a transmissão de uma maior quantidade de dados a distâncias maiores relativamente ao sistema de cabos coaxial;
- ▶ Elevada durabilidade, podendo ser facilmente substituídas partes do sensor ou utilizar componentes descartáveis.

1.4 Sensores químicos de fibra óptica para determinação de compostos orgânicos voláteis

1.4.1 Origem do interesse analítico em compostos orgânicos voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs, da sigla inglesa para *volatile organic compounds*) designam um grupo de substâncias químicas que inclui várias classes de compostos, tais como hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e halogenados, aldeídos, cetonas e álcoois. Estas substâncias são amplamente utilizadas em diversos sectores industriais e fazem parte da composição de vários produtos de consumo, como refrigerantes, cosméticos, pesticidas, aerossóis, tintas, combustíveis e pesticidas [1].

Este grupo de substâncias constitui uma classe importante de poluentes frequentemente encontrados, quer na atmosfera em geral, quer em ambientes confinados, sendo a sua concentração normalmente mais elevada nestes últimos [2]. A presença de VOCs no ambiente e em áreas confinadas, resulta de numerosas actividades como limpeza de superfícies, uso de vernizes, tintas e adesivos, fabrico de produtos farmacêuticos, uso de solventes orgânicos industriais, utilização de combustíveis, entre outras causas antropogénicas e/ou naturais [1].

Estes compostos podem apresentar efeitos adversos no ambiente e na saúde humana, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas, uma vez que algumas destas

substâncias apresentam elevado potencial neurotóxico, genotóxico, teratogénico, cancerígeno e mutagénico, afectando nefastamente os sistemas biológicos, a curto ou longo prazo. Por exemplo, o benzeno é classificado pela US EPA (*U. S. Environmental Protection Agency*) como um composto cancerígeno [3] e a NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*) recomenda limites muito baixos de exposição ao benzeno (1 ppm durante 8 horas por dia, numa semana de 40 horas de trabalho) [4].

A exposição humana a este tipo de substâncias químicas pode ocorrer por ingestão, respiração (inalação) e contacto/absorção cutânea. Pelo que, a monitorização dos níveis destes compostos em ambientes confinados visando uma qualidade do ar em ambientes interiores aceitável, assegurando simultaneamente o direito dos indivíduos a um ambiente de trabalho saudável, constitui um assunto fulcral e incontornável em questões relacionadas com a saúde pública e a poluição atmosférica.

O desenvolvimento de sensores químicos que forneçam informação contínua, em tempo real e *in situ* de compostos orgânicos voláteis, assume um papel de carácter urgente e relevante devido aos elevados riscos quer para a saúde humana quer para o ambiente, que este tipo de compostos apresenta.

1.4.2 Tipos de arquitectura dos sensores de fibra óptica (OF) para monitorização de compostos orgânicos voláteis (VOCs)

Nos últimos anos e no âmbito da monitorização ambiental, o desenvolvimento de sensores de OF para detecção de vapores orgânicos tem despertado o interesse da comunidade científica, tendo sido desenvolvidos vários sensores de OF segundo diversas configurações/arquitecturas analíticas.

Os sensores de OF podem ser classificados segundo vários critérios, sendo frequentemente agrupados em sensores extrínsecos e intrínsecos, dependendo do papel desempenhado pela fibra no sistema analítico [5]. A Figura 1.1 mostra de forma esquemática a diferença entre a configuração de um sensor de fibra óptica extrínseco e intrínseco. Os sensores extrínsecos são caracterizados pelo facto do mensurando actuar numa região externa à fibra, pelo que a OF não actua propriamente como sensor, mas apenas conduz a luz entre a fonte e o meio a ser monitorizado ou entre este e o sistema de detecção (Figura 1.1a). Neste caso, o feixe luminoso é conduzido por uma fibra óptica

(fibra transmissora) até ao mensurando, é alterado em função do efeito deste mensurando após deixar a fibra, sendo posteriormente guiado por uma fibra óptica (fibra de retorno ou receptora) até ao detector óptico.

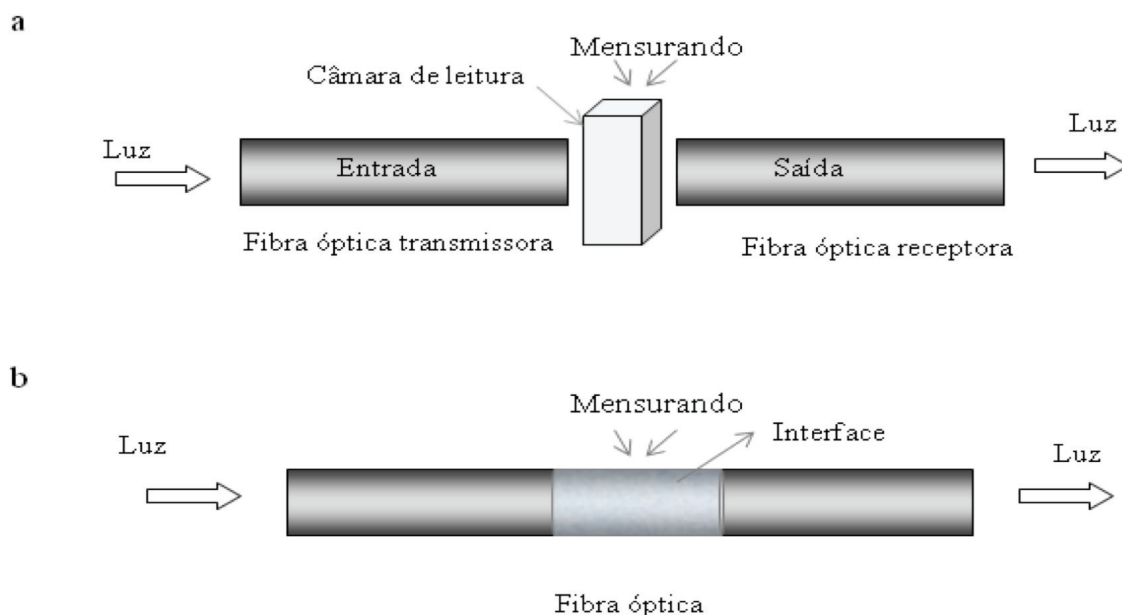


Figura 1.1 - Representação esquemática da diferença entre a configuração de um sensor de fibra óptica extrínseco (a) e intrínseco (b).

Relativamente aos sensores extrínsecos de fibra óptica para determinação de compostos orgânicos voláteis, a monitorização do gás ou analito de interesse pode ser realizada directamente pela incidência do feixe de luz na amostra de gás ou pela utilização de um transdutor pelo qual o gás deverá passar.

Este último tipo de sensores de OF tem sido utilizado com algum sucesso, em aplicações reais referentes à monitorização de gases orgânicos. Por exemplo, Culshaw *et al.* [6] desenvolveram um sistema analítico para monitorização de metano constituído por uma rede de sensores de OF extrínsecos, tendo por base a ampla multiplexagem de fibras ópticas. O desenvolvimento deste sistema analítico foi direccionado visando a sua aplicabilidade na monitorização no terreno ou *in situ* de gases orgânicos, nomeadamente metano. Stewart *et al.* [7] desenvolveram também um sensor extrínseco de OF para monitorização de metano, utilizando um conjunto de fibra ópticas monomodo conectadas a micro-células. O sensor multi-ponto desenvolvido apresenta uma sensibilidade analítica

sua porosidade, a entrada e saída de gás da cavidade. A diferença entre o índice de refração da fibra e da cavidade formam os espelhos do interferómetro de Fabry-Perot.

Contrariamente aos sensores extrínsecos de OF, nos sensores intrínsecos de OF o feixe de luz não é projectado para fora da fibra, sendo que o mensurando causa alterações no feixe luminoso quando este é conduzido na fibra óptica (Figura 1.1b). Neste tipo de configuração é frequentemente necessário utilizar um material transdutor, depositado numa pequena secção da OF, que actua como interface entre o analito e a fibra, permitindo aumentar a sensibilidade do sistema pela ampliação do efeito sobre a radiação propagada pela OF. A OF é utilizada neste caso tanto no reconhecimento do elemento a ser determinado como na transmissão da informação. O mensurando actua directamente na fibra modificando uma ou mais propriedades ópticas da radiação guiada pela OF, ou seja o elemento sensor é a própria fibra.

Os dispositivos de fibra óptica desenvolvidos neste trabalho têm por base a arquitectura dos sensores intrínsecos de OF. Nos pontos seguintes deste capítulo introdutório será efectuada uma breve abordagem aos diferentes tipos de sensores intrínsecos para determinação de compostos orgânicos voláteis (VOCs), incluindo a análise do princípio de funcionamento e natureza do sinal analítico, bem como as diferentes arquitecturas de cada um dos sensores de OF documentados.

1.4.2.1 Sensores intrínsecos de fibra óptica (OF) de reflexão

Nos últimos anos, vários investigadores têm centrado os seus estudos no desenvolvimento de sensores de fibra óptica baseados em fenómenos de reflexão da luz, para determinação de VOCs. Por exemplo, em 2001 Bariáin *et al.* [10] desenvolveram um sensor de OF para detecção de VOCs utilizando um material vapo-cromático depositado na extremidade da fibra pela técnica de *sol-gel*. Este material apresenta variações de cor em função da sua exposição a vapores orgânicos, apresentando uma tonalidade preta na ausência de vapor orgânico e adquirindo uma tonalidade alaranjada na presença dos mesmos. O sensor de OF desenvolvido neste estudo é constituído por uma fibra óptica monomodo incorporada num acoplador óptico direccionado de 4 canais/portas (duas de entrada e duas de saída), cuja função é dividir coerentemente o feixe óptico incidente numa das portas de entrada (P1) e direccioná-lo para as portas de saída (P3 e P4). A Figura 1.3

apresenta uma representação esquemática deste tipo de acoplador. O funcionamento do acoplador de OF direccional tem por base a aproximação dos núcleos das duas fibras de constituição do acoplador de forma que os modos de propagação do feixe em cada núcleo se sobrepõem parcialmente na região de revestimento entre os dois núcleos, zona representada a tracejado na Figura 1.3. Assim, quando os núcleos das duas fibras se encontram suficientemente próximos, de forma a ocorrer sobreposição dos seus campos modais verifica-se um acoplamento de onda evanescente que provoca uma transferência de potência óptica entre as duas fibras [11].

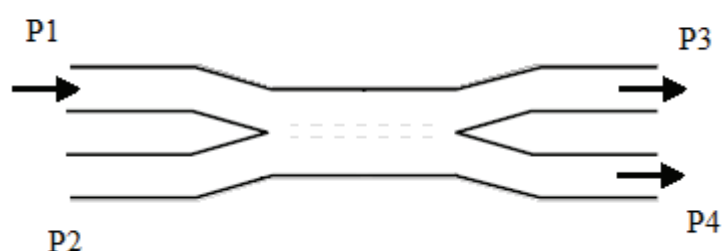


Figura 1.3 - Representação esquemática de um acoplador direccional de fibra óptica (P1 – porta 1, P2 – porta 2, P3 – porta3 e P4 – porta 4).

A resposta analítica do sensor de OF desenvolvido por Bariáin *et al.* [10] foi avaliada para diferentes condições: primeiramente foram testadas diferentes concentrações de acetona (0,02; 0,05 e 0,06 M) fixando o comprimento de onda do laser, em seguida o comportamento analítico do sensor foi avaliado para a análise de acetona a três comprimentos de onda diferentes (635, 1310 e 1550 nm) para a mesma concentração de vapor orgânico (0,06 M) e por fim foi monitorizada a resposta do sensor durante a determinação de 7 compostos orgânicos diferentes (acetona, tolueno, acetato de etilo, dicloroetano, diclorometano, tetrahidrofurano, etanol e clorofórmio). A fibra óptica, cuja extremidade é revestida com o material transdutor, é colocada no interior de uma câmara na qual é introduzido o composto de interesse. Após vaporização do composto é observada uma diminuição da potência óptica reflectida, adquirida ao longo do tempo como sinal analítico. Em termos gerais a potência óptica diminui com o aumento da concentração de analito, ou seja quanto maior a concentração de analito presente na câmara de amostragem maior a variação de potência óptica reflectida. Os resultados obtidos na comparação da

resposta do sensor na análise de 0,06 M de acetona a diferentes comprimentos de onda sugerem que um aumento do comprimento de onda do laser promove uma estabilização mais rápida e um sinal analítico maior, o que poderá dever-se a um aumento do índice de refração do material transdutor a comprimentos de onda maiores.

Em 2005, Bariáin *et al.* [12] desenvolveram um sensor de OF utilizando como material de transdução um composto vapo-cromático baseado na mistura ouro-prata e difenilacetil. Estes materiais são depositados na extremidade de uma OF multimodo com 200 μm de diâmetro do núcleo, sendo a fixação do material transdutor à fibra conseguida pela utilização de um solvente adequado. Em 2006, Elosúa *et al.* [13] desenvolveram um nanosensor de OF com base num interferómetro Fizeau para detecção de alguns álcoois, utilizando uma OF dopada com material vapo-cromático na extremidade. Este material é depositado na extremidade clivada de uma OF multimodo pelo método de auto-montagem electrostática (ESA, da sigla inglesa *electrostatic self-assembly*). O sinal analítico deste dispositivo é originado pelas variações de potência óptica reflectida causadas por mudanças no índice de refração ou nas propriedades cromáticas do material transdutor na presença de vapores orgânicos, nomeadamente álcoois. Em 2008, Elosúa *et al.* [14] desenvolveram um sensor de OF baseado na imobilização de indicadores em nanocavidades Fabry-Perot. O desempenho analítico do sensor desenvolvido foi testado para duas técnicas diferentes relativamente à deposição do material vapo-cromático, baseadas no método ESA.

O mecanismo de detecção, subjacente aos sensores acima referidos [10, 12-14] consiste genericamente na reflexão da luz na extremidade de uma OF. Ou seja, a luz emitida pela fonte óptica é conduzida pela OF até à zona analítica do sensor, a qual é normalmente dopada com um material cromático que apresenta variações nas suas propriedades (cor e índice de refração) na presença de vapores orgânicos, causando variações (reflexão) da luz conduzida pelo núcleo da fibra. Por fim, a luz reflectida ou sinal reflectido é conduzido até ao fotodetector [5]. Na Figura 1.4 é apresentado um esquema genérico do tipo de montagem experimental utilizado em sensores de OF baseados na reflexão da luz, onde se destacam os seguintes componentes principais: fibra óptica, acoplador, fonte radiação óptica, fotodetector e sistema de aquisição de dados.

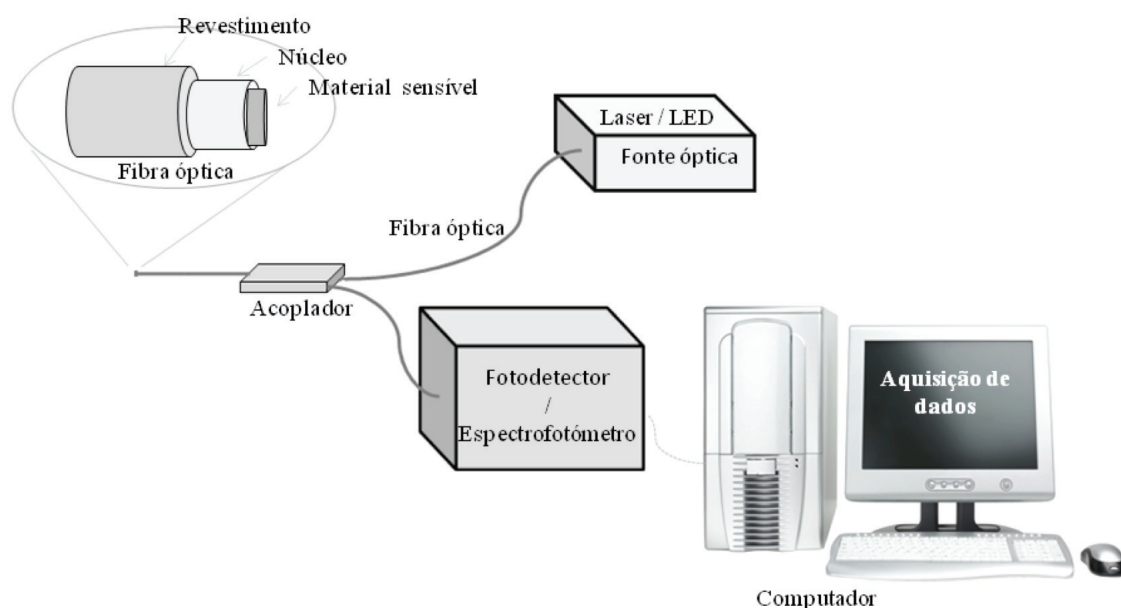


Figura 1.4 - Esquema do tipo de montagem experimental utilizada em sensores de fibra óptica intrínsecos baseados em reflexão.

Um dos últimos estudos efectuados por Elosúa *et al.* [15] consistiu no desenvolvimento de um sensor de OF para determinação de vapores de piridina. O sensor consiste na utilização de uma fibra óptica revestida na parte terminal com um novo material vapo-cromático, que apresenta variações de cor de azul para rosa-claro na presença de vapores de piridina. O material transdutor é fixado na extremidade da fibra pela técnica de imersão, utilizando uma matriz polimérica complexa formada por policloreto de vinilo (PVC), tributilfosfato (TBP) e tetrahidrofurano (THF). O sensor de OF desenvolvido apresentou um desempenho analítico superior para camadas de material transdutor de cerca de 13 μm de espessura (2 camadas de revestimento) relativamente a sistemas constituídos por 3, 4 e 5 camadas (com espessuras ente 19 e 35 μm). O sensor constituído por uma camada de revestimento (de aproximadamente 8 μm) apresentou um sinal analítico de fraca amplitude, porém o desempenho analítico (tempo de resposta e grandeza do sinal analítico) obtido para este sistema foi relativamente superior ao desempenho analítico obtido para um sensor constituído por uma OF com 5 camadas de material transdutor.

1.4.2.2 Sensores intrínsecos de fibra óptica (OF) de fluorescência

A concentração de algumas substâncias químicas pode ser medida através da fluorescência emitida pelo próprio analito ou por um indicador fluorescente intermediário [16]. Nos sensores intrínsecos de OF baseados em fenómenos de fluorescência, é normalmente monitorizada a emissão espontânea de luz do analito quando excitado a um determinado comprimento de onda. A excitação ocorre por absorção de fótons da radiação incidente a um comprimento de onda e a fluorescência ocorre normalmente a um comprimento de onda maior, sendo a diferença entre o comprimento de onda da emissão e o comprimento de onda da excitação designada de deslocamento de Stokes. Tendo por base estes princípios foram desenvolvidos diferentes esquemas experimentais com sensores de OF de fluorescência, sendo a maior parte deles baseados na monitorização das variações de intensidade, tempo de vida da emissão fluorescente ou modelação de fase para determinar a concentração química de um determinado analito.

Finalmente, Elosúa *et al.* [14] utilizaram um composto vapo-cromático depositado na extremidade do núcleo de uma OF, implementada num esquema de reflexão óptica, que revelou fluorescência a 585 nm quando excitado com um feixe de luz a um comprimento de onda de 380 nm. Este material transdutor demonstrou ser aplicável ao desenvolvimento de sensores de OF para determinação de VOCs.

1.4.2.3 Sensores intrínsecos de fibra óptica (OF) de onda evanescente

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos diversos sensores de OF baseados em campos de onda evanescente com aplicações em diferentes áreas, com especial ênfase na monitorização ambiental [16-18]. Este tipo de sensores é talvez um dos mais estudados sobretudo visando a sua aplicação na monitorização de gases, utilizando na sua grande maioria um segmento de fibra como região sensível. Normalmente é utilizado um material transdutor ou um indicador intermediário depositado sobre a superfície da fibra óptica [16]. O revestimento passivo (revestimento protector de fabrico) da fibra é removido numa pequena secção e substituído por um material sensível a um determinado analito. A interacção deste material com o analito causa variações nas propriedades ópticas e/ou estruturais do material, causando variações no seu índice de refração, alterando as

propriedades de transmissão da fibra óptica [19]. A remoção do revestimento original da fibra é por vezes um processo complicado, sobretudo em fibras com revestimentos de sílica, sendo realizada através do polimento do revestimento da fibra ou por imersão numa solução de ácido fluorídrico [5, 20]. Uma outra alternativa poderá consistir na substituição de fibras com revestimentos de sílica por fibras com revestimentos poliméricos ou de plástico, tal como é evidenciado no estudo de Cherif *et al.* [21] referente ao desenvolvimento de sensores de OF de campo evanescente para detecção de VOCs. O revestimento não silicioso deste tipo de fibras pode ser facilmente removido por alicates adequados (remoção mecânica) e/ou pela utilização de solventes orgânicos, como por exemplo o diclorometano.

Podem também ser utilizadas fibras ópticas sem revestimento, para implementação de sensores de OF de campo evanescente. Neste caso é o próprio analito que actua como revestimento da fibra, ou seja, o campo evanescente interage directamente com o próprio analito. No entanto, a sensibilidade e/ou especificidade deste tipo de dispositivos é por vezes limitada [16].

Outra alternativa em termos de configuração de sensores de campo evanescente consiste no uso de fibras ópticas entretecidas [22]. Estes dispositivos de OF apresentam normalmente maior sensibilidade analítica relativamente aos sensores sem revestimento.

a) Sensores baseados na utilização de fibras especiais

A utilização de fibras especiais na implementação de sensores de campo evanescente têm despertado o interesse de alguns investigadores, sobretudo devido ao facto destas fibras apresentarem elevado potencial para aumentar a potência óptica conduzida na região de campo evanescente, melhorando a sensibilidade analítica deste tipo de dispositivo. Hoo *et al.* [23] desenvolveram um sensor de OF utilizando fibras *holey*, também conhecidas por fibras microestruturadas ou fibras de cristal fotónico (PCFs, da sigla inglesa *photonic crystal fibres*), para medição do coeficiente de difusão de gases. Estas fibras apresentam micro-cavidades no revestimento de sílica que permitem uma maior interacção entre o campo evanescente e o gás. As cavidades ao longo da fibra actuam como micro-capilares, permitindo a difusão do gás nos mesmos. Neste tipo de dispositivo analítico é monitorizada a absorção da luz guiada pela fibra no campo evanescente.

Posteriormente Hoo *et al.* [24] desenvolveram também um sensor de OF utilizando uma fibra de núcleo oco para determinação da difusão de gases (acetileno), obtendo maiores sinais analíticos, bem como uma maior precisão dos resultados comparativamente aos dispositivos analíticos anteriores baseados na utilização de fibras *holey*.

b) Sensores baseados em redes de Bragg

Nos últimos anos os sensores intrínsecos baseados em redes de Bragg têm revelado elevado potencial para determinação de gases relativamente a outras classes de sensores de OF. Este componente óptico, designado de rede ou grade de Bragg consiste num filtro óptico com elevada selectividade espectral. A sua construção baseia-se na modelação periódica do índice de refração do núcleo da fibra ao longo de um determinado comprimento, permitindo a transmissão de alguns comprimentos de onda e a reflexão de outros.

Arregui *et al.* [25] desenvolveram um sensor de OF baseado em redes de Bragg para determinação de gases, nomeadamente de diclorometano. Segundo estes autores o mecanismo base de detecção do sensor desenvolvido, consiste em mudanças da potência óptica reflectida nos revestimentos específicos, usados para formar cavidades interferométricas, na presença do gás a ser detectado.

Del Villar *et al.* [26] apresentaram uma análise teórica de uma outra variante deste tipo de sensor consistindo nos sensores baseados em redes de período longo. A presença de moléculas do gás a ser determinado na zona analítica pode induzir variações na resposta espectral do sensor, quer pela modificação do índice de refração do revestimento, quer pela modificação do período da rede do núcleo [5, 27].

c) Sensores baseados em ressonância de plasma de superfície

Os sensores baseados em ressonância de plasma de superfície (SPR, da sigla inglesa *surface plasmon resonance*) podem ser classificados como uma variante dos sensores de campo evanescente.

A ressonância de plasma de superfície baseia-se em fenómenos electromagnéticos, nos quais as ondas de superfície de plasma são excitadas numa interface metal/dielétrico por

ondas de campo evanescente [28, 29]. O efeito de ressonância de plasma de superfície consiste numa oscilação da densidade de carga, ao longo da interface de dois meios com constantes dieléctricas de sinais opostos, onde um é metal e outro, um dieléctrico [30]. Os metais mais utilizados neste tipo de sensor são o ouro e a prata. Este tipo de sensores apresenta elevado potencial para monitorização de variações muito pequenas de índice de refração, com aplicação em diversas áreas, principalmente na determinação de gases.

Abdelgani *et al.* [31] desenvolveram um sensor de OF baseado em fenómenos de ressonância num filme de prata, para determinação de vapores de hidrocarbonetos clorados e de hidrocarbonetos aromáticos. A zona sensível é constituída por um filme de um polímero fluorado depositado numa secção decapada de 15 mm de uma OF, sendo o desempenho analítico do sensor avaliado para dois tipos de polímeros: um fluoropolímero e um fluorocopolímero. Este dispositivo permitiu a detecção de tricloroetileno com um limite de detecção de 3000 ppm e de xileno com um limite de detecção de 180 ppm.

Abdelgani *et al.* [32] desenvolveram também um sensor baseado em SPR para detecção de VOCs (tricloroetileno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, cloreto de metileno, xileno, tolueno e benzeno). A interface metal/meio dieléctrico neste caso é constituída por um filme de prata de 50 nm de espessura depositado no núcleo de sílica de uma OF revestida com um filme polimérico (fluoropolímero). O tempo de resposta obtido com o sistema analítico desenvolvido, durante a determinação de 7 compostos orgânicos voláteis, foi de 2 minutos para cada composto e o tempo de desadorno de 2,5 minutos. Neste dispositivo o tipo de resposta obtida para os diferentes VOCs testados depende da temperatura de ebulição dos compostos, no caso de hidrocarbonetos aromáticos (xileno, tolueno e benzeno) e depende da diferença entre o índice de refração dos analitos e o índice de refração do revestimento polimérico específico no caso dos hidrocarbonetos clorados (tricloroetileno, tetracloreto de carbono, clorofórmio e cloreto de metileno). A Figura 1.5 mostra uma representação esquemática do tipo de configuração utilizada nestes sensores. O feixe de luz produzido pela fonte óptica (laser) é projectado na fibra óptica segundo um determinado ângulo, sendo a luz transmitida pela fibra posteriormente recolhida num fotodetector.

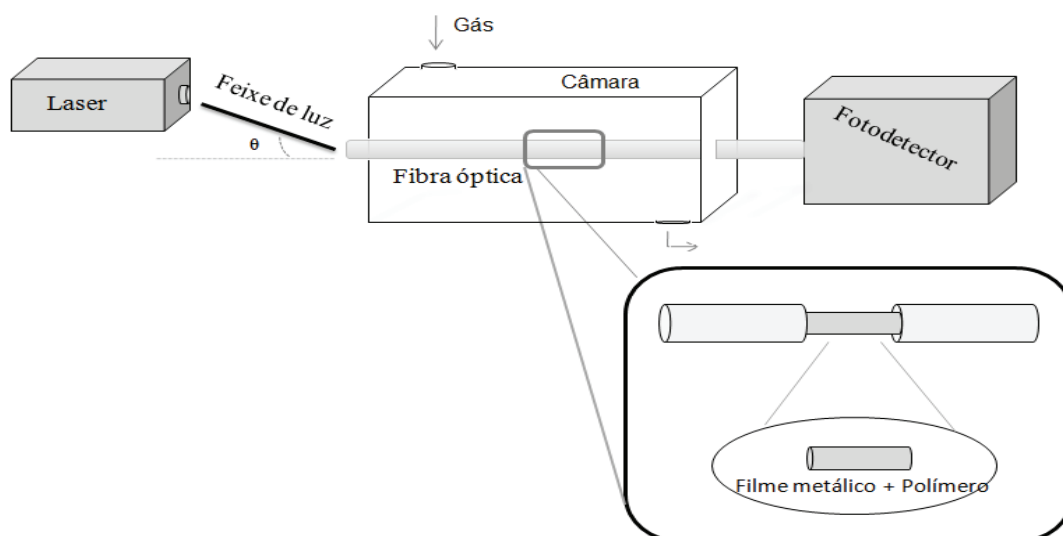


Figura 1.5 - Exemplo da configuração de um sensor de fibra óptica baseado em ressonância de plasma de superfície.

O sensor de OF baseado em SPR desenvolvido por Kim *et al.* [29] para determinação de amónia e vapores orgânicos (acetonitrilo, 2-butanol, hexano, tetrahydrofurano e tolueno), distingue-se dos dispositivos SPR anteriormente descritos pelo facto de não utilizar um filme polimérico ou um revestimento dielétrico numa interface metal/meio dielétrico. Este método é baseado na modificação da geometria da sonda de SPR, utilizando uma fibra óptica entretecida (*tapered*) para determinação directa de variações de índice de refração.

d) Sensores baseados em revestimentos poliméricos

A utilização de revestimentos poliméricos depositados sobre a superfície da OF tendo por base o desenvolvimento de sensores de campo evanescente para detecção de vapores orgânicos, tem sido bastante explorada por diversos grupos de investigadores. Por exemplo, Schwotzer *et al.* [22] desenvolveram um sensor de OF para detecção de hidrocarbonetos (tolueno, naftaleno e fluoreno) no ar ou em matrizes aquosas, usando filmes de polímeros depositados sobre uma fibra de sílica. A concentração dos analitos nestas matrizes é determinada através dos seus espectros de absorção na região do ultravioleta (UV), obtidos através do campo evanescente de fibras óptica de sílica. O

desempenho analítico do sensor desenvolvido foi avaliado utilizando diferentes polímeros como revestimento sensível da fibra, nomeadamente o polidimetilsiloxano (PDMS), o metilfenilsiloxano, o acrilsiloxano e o teflon. O tempo de resposta do sensor desenvolvido utilizando revestimentos de polímeros de siloxano é substancialmente mais curto, da ordem de alguns segundos, comparativamente com o tempo de resposta obtido para uma fibra revestida com teflon, cujo tempo de resposta foi de alguns minutos na determinação de tolueno em gases. Para além de um tempo de resposta superior este sistema de OF revestida com teflon apresenta também uma menor sensibilidade analítica na determinação de tolueno em relação aos polímeros de siloxano. O curto tempo de resposta obtido para os polímeros de siloxano poderá ser devido à elevada flexibilidade deste tipo de filmes. O tempo de resposta do sensor aumenta significativamente durante a determinação de tolueno em matrizes aquosas em relação ao tempo de resposta obtido durante a determinação de tolueno em matrizes gasosas. Para além disso o tempo de resposta do sensor aumenta com o aumento do tamanho da molécula de analito, variando de 2 minutos na determinação de tolueno até cerca de 22 minutos na determinação de fluoreno. A sensibilidade analítica e o limite de detecção do sensor de OF aumentam na seguinte ordem: tolueno < naftaleno < fluoreno; sendo por exemplo o limite de detecção obtido na determinação de tolueno usando uma OF revestida com PDMS de 10 ppm, 0,034 ppm para o naftaleno e 0,0033 ppm para o fluoreno. Ainda segundo este estudo de Schwotzer *et al.* [22], o aumento de sensibilidade analítica e diminuição do limite de detecção do tolueno para o fluoreno devem-se ao aumento do coeficiente de extinção molar e da solubilidade dos analitos no revestimento polimérico da fibra óptica.

Abdelmalek *et al.* [33] desenvolveram também um sensor de OF de campo evanescente utilizando revestimentos poliméricos de sílica porosa e de sílica porosa modificada pela inclusão de grupos fenil, para determinação de hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno e xileno) e alcanos (heptano, propano e hexano). Os resultados apresentados permitiram verificar que:

- ▶ durante a determinação de hidrocarbonetos aromáticos utilizando um revestimento de tetraetoxisilano (TEOS), a sensibilidade e o limite de detecção do sensor de OF desenvolvido são analiticamente melhores à medida que a temperatura de ebulição dos compostos aumenta;

- ▶ durante a determinação de hidrocarbonetos aromáticos utilizando um revestimento de sílica modificada com grupos fenil (mistura de tetraetoxisilano (TEOS) com fenil trietoxisilane (PTEOS)), a sensibilidade do sistema analítico é melhor em relação à utilização de revestimentos de sílica pura (TEOS); sendo esta diferença de sensibilidade analítica atribuída ao facto da presença de grupos fenil no filme sensível proporcionar um aumento da polarizabilidade do filme, que interage mais significativamente com vapores mais polarizáveis e/ou dipolares tais como os vapores de hidrocarbonetos aromáticos;
- ▶ o sensor apresenta respostas analíticas diferentes para as duas classes de hidrocarbonetos testados, isto é, o sinal analítico (potência óptica transmitida) é diferentes em função do tipo de hidrocarboneto (aromáticos ou alcanos) em análise;
- ▶ o sensor de OF apresenta diferentes desempenhos analíticos (sensibilidade, limite de detecção, intensidade do sinal analítico) para os diferentes materiais de revestimentos da zona sensível da OF;
- ▶ no caso da determinação de alcanos a sensibilidade analítica do sensor é mais elevada usando uma OF revestida com um filme de sílica pura do que utilizando um filme de sílica modificada com grupos fenil; para além disso é observada uma resposta positiva ou seja, um aumento da potência óptica transmitida, na determinação de alcanos, cujo índice de refração é inferior ao índice de refração de ambos os revestimentos aplicados na superfície da OF;
- ▶ a sensibilidade analítica do sensor é substancialmente maior na determinação de hidrocarbonetos aromáticos relativamente à determinação de alcanos usando uma OF revestida com um filme de sílica modificada com grupos fenil.

Abdelgani *et al.* [34] desenvolveram ainda um sensor de OF revestido com camadas de sílica formadas a partir do polímero tetraetoxisilano para detecção de gases incluindo alguns VOCs (propano, butano, hexano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono e tricloroetileno), sendo o sinal analítico produzido por variações da intensidade da luz transmitida pela fibra quando as moléculas de analito se encontram adsorvidas nas camadas de sílica. No entanto e apesar da aparente simplicidade do sinal analítico, é importante salientar que a geração deste sinal depende em primeira instância das interações que podem ocorrer entre o revestimento polimérico e o analito e em segundo

lugar da modificação do índice de refração induzida pelo analito adsorvido na estrutura macromolecular do filme. Relativamente à natureza e ao tipo de sinal analítico obtido para os diferentes compostos orgânicos estudados pertencentes a duas classes diferentes de VOCs (hidrocarbonetos clorados e alcanos), estes investigadores [34] concluem que:

- ▶ a resposta deste tipo de sensor (sensor de OF de campo evanescente de natureza transmissiva) pode ser positiva ou negativa dependendo da diferença do índice de refração entre o analito e o filme de sílica, sendo negativa para compostos com índices de refração superiores ao índice de refração do revestimento e positiva para analitos com índices de refração inferiores; este argumento foi também discutido no estudo já referido de Abdelmalek *et al.* [33];
- ▶ o sistema apresenta uma sensibilidade analítica e limites de detecção diferentes para compostos pertencentes à mesma classe de VOCs. Por exemplo, no caso dos hidrocarbonetos clorados a sensibilidade analítica do sensor aumenta com o aumento da diferença do índice de refração entre o analito e o filme de sílica, sendo a natureza da interacção entre analito e filme sensível aproximadamente a mesma (polarizabilidade da molécula devido à presença dos átomos de cloro);
- ▶ por outro lado a diferença de sensibilidade analítica obtida para as duas classes de VOCs (hidrocarbonetos clorados e alcanos) analisadas é essencialmente atribuída à natureza da interacção entre analito e filme sensível, uma vez que a sílica é bastante polar e interage facilmente com moléculas polarizáveis tais como os compostos clorados.

A montagem experimental do sensor desenvolvido por Abdelgani *et al.* [34], inclui um díodo laser a 670 nm, uma câmara contendo uma OF multimodo (com diâmetro do núcleo de 600 μm) revestida com um filme sílica (com uma espessura estimada entre 0,8 e 1 μm) numa pequena secção e um fotodiodo para monitorização da potência óptica transmitida pela fibra. O feixe de luz é produzido pela fonte óptica (laser), utilizando um ângulo de incidência fixo do mesmo e as camadas de sílica são produzidas por *sol-gel* e depositadas na superfície da OF pela técnica de imersão (*dip-coating*).

Este tipo de combinação, isto é, a utilização de soluções *sol-gel* depositadas pela técnica de imersão, é frequentemente utilizada na implementação de sensores de OF [33-36]. Efectivamente e no âmbito do desenvolvimento de sensores de campo evanescente utilizando materiais transdutores, seja por intermédio de indicadores cromáticos, seja por

revestimentos de sílica ou poliméricos, é usualmente necessário imobilizar o material transdutor numa matriz apropriada, que depois irá revestir a região de campo evanescente da fibra exposta. Os filmes *sol-gel* são particularmente úteis para este fim, permitindo por exemplo a formação de filmes vítreos constituídos por sílica, de composição muito semelhante à da OF, com perdas mínimas de transmissão da luz. A espessura do filme pode ser controlada pelo número de imersões da fibra na solução *sol-gel*, podendo ser obtidas camadas mais espessas através de múltiplos revestimentos. Por exemplo, Benounis *et al.* [37] obtiveram um filme de material polimérico depositado pela técnica de imersão na superfície de uma fibra óptica com uma espessura entre 3 a 8 μm , efectuando deposições múltiplas do material transdutor, durante o desenvolvimento de um sensor de OF de campo evanescente para a determinação de alguns alcanos (metano, etano e butano). Após imersão da fibra na solução líquida *sol-gel*, a fibra é curada a temperaturas normalmente pouco elevadas entre os 20 – 25 °C e os 70 °C, sendo desta forma produzida uma matriz de revestimento uniforme na superfície da fibra. Esta matriz ou filme sensível pode ter diferentes graus de porosidade permitindo a difusão de moléculas no mesmo. No caso de sensores de campo evanescente com fibras ópticas revestidas com filmes poliméricos, o polímero a ser depositado é frequentemente dissolvido num solvente apropriado, o qual é posteriormente removido durante o processo de cura.

1.5 Referências

- [1] W. Wang, J. L. Schnoor, J. Doi, *Volatile organic compounds in the environment*, ASTM special technical publication, USA, **1996**.
- [2] EPA, Indoor Air Quality, *Sources of Indoor Air Pollution - Organic Gases* (Volatile Organic Compounds - VOCs), <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>. Acedido em 05/06/2008.
- [3] EPA, Technology Transfer Network, *Air Toxics Website*, benzene, <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/benzene.html>. Acedido em 05/06/2008.
- [4] NIOSH, Publication No. 2005-151: *NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards*, <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0049.html>. Acedido em 05/06/2008.

- [5] C. Elosua, I. R. Matías, C. Bariain, F. J. Arregui, Volatile organic compounds optical fibre sensors: a review, *Sensors* **2006**, *6*, 1440-1465.
- [6] B. Culshaw, G. Stewart, F. Dong, C. Tandy, D. Moodie, Fibre optic techniques for remote spectroscopic methane detection – from concept to system realization, *Sensors and Actuators B* **1998**, *51*, 25-37.
- [7] G. Stewart, C. Tandy, D. Moodie, M. A. Morante, F. Dong, Design of a fibre optic multi-point sensor for gas detection, *Sensors and Actuators B* **1998**, *51*, 227-232.
- [8] G. Z. Xiao, A. Adnet, Z. Zhang, F. G. Sun, C. P. Grover, Monitoring changes in the refractive index of gases by means of a fiber optic Fabry-Perot interferometer sensor, *Sensors and Actuators A* **2005**, *118*, 177-182.
- [9] Y.-J. Rao, Recent progress in fiber-optic extrinsic Fabry-Perot interferometric sensors, *Optical Fiber Technology* **2006**, *12*, 227-237.
- [10] C. Bariáin, I. Matías, I. Romeo, J. Garrido, M. Laguna, Behavioral experimental studies of a novel vapochromic material towards development of optical fibre organic compounds sensor, *Sensors and Actuators B* **2001**, *76*, 25-31.
- [11] M. Ferreira, *Óptica e fotónica*, Lidel, Lisboa, **2003**.
- [12] C. Bariáin, I. Matías, C. Fdez-Valdivielso, C. Elosúa, A. Luquin, J. Garrido, M. Laguna, Optical fibre sensors based on vapochromic gold complexes for environmental applications, *Sensors and Actuators B* **2005**, *108*, 535-541.
- [13] C. Elosúa, C. Bariáin, I. R. Matías, F. J. Arregui, A. Luquin, M. Laguna, Volatile alcoholic compounds fibre optic nanosensor, *Sensors and Actuators B* **2006**, *115*, 444-449.
- [14] C. Elosúa, C. Bariáin, I. R. Matías, F. J. Arregui, A. Luquin, E. Vergara, M. Laguna, Indicator immobilization on Fabry-Perot nanocavities towards development of fiber optic sensors, *Sensors and Actuators B* **2008**, *130*, 158-163.
- [15] C. Elosua, C. Bariain, I. R. Matias, A. Rodriguez, E. Colacio, A. Salinas-Castillo, A. Segura-Carretero, A. Fernandez-Gutiérrez, Pyridine vapors detection by na optical fibre sensor, *Sensors* **2008**, *8*, 847–859.
- [16] M. Campbell, *Sensor Systems for Environmental Monitoring*, Blackie Academic & Professional, Vol. 1, London, **1997**.

-
- [17] S. K. Khijwania, B. D. Gupta, Maximum achievable sensitivity of the fiber optic evanescent field absorption sensor based on the U-shaped probe, *Optics Communications* **2000**, *175*, 135-137.
- [18] S. K. Khijwania, B. D. Gupta, Fiber optic evanescent field adsorption sensor with high sensitivity and linear dynamic range, *Optics Communications* **1998**, *152*, 259-262.
- [19] M. Jakusch, B. Mizaikoff, R. Kellner, A. Katzir, Towards a remote IR fiber-optic sensor system for the determination of chlorinated hydrocarbons in water, *Sensors and Actuators B* **1997**, *38-39*, 83-87.
- [20] H. Segawa, E. Ohnishi, Y. Arai, K. Yoshida, Sensitivity of fiber-optic carbon dioxide sensors utilizing indicator dye, *Sensors and Actuators B* **2003**, *94*, 276-281.
- [21] K. Cherif, J. Mrazek, S. Hleli, V. Matejec, A. Abdelghani, M. Chomat, N. Jaffrezic-Renault, I. Kasik, Detection of aromatic hydrocarbons in air and water by using xerogel layers coated on PCS fibers excited by an inclined collimated beam, *Sensors and Actuators B* **2003**, *95*, 97-106.
- [22] G. Schwotzer, I. Latka, H. Lenhmann, R. Willsch, Optical sensing of hydrocarbons in air or in water using UV absorption in the evanescent field of fibers, *Sensors and Actuators B* **1997**, *38-39*, 150-153.
- [23] Y. L. Hoo, W. Jin, H. L. Ho, D. N. Wang, Measurement of gas diffusion coefficient using photonic crystal fiber, *IEEE Photonics Technology Letters* **2003**, *15*, 1434-1436.
- [24] Y. L. Hoo, W. Jin, H. L. Ho, J. Ju, D. N. Wang, Gas diffusion measurement using hollow-core photonic bandgap fiber, *Sensors and Actuators B* **2005**, *105*, 183-186.
- [25] F. J. Arregui, R. O. Claus, K. L. Cooper, C. Fernández-Valdivielso, I. R. Matías, Optical Fiber Gas Sensor Based on Self-Assembled Gratings, *Journal of Lightwave Technology* **2003**, *19*, 1932-1937.
- [26] I. Del Villar, I. R. Matias, F. J. Arregui, Long-period fiber gratings with overlay of variable refractive index, *IEEE Photonics Technology Letters* **2005**, *17*, 1893-1895.
- [27] R. Falate, R. C. Kamikawachi, M. Müller, H. J. Kalinowski, J. L. Fabris, Fiber optic sensors for hydrocarbon detection, *Sensors and Actuators B* **2005**, *105*, 430-436.
- [28] A. Abdelghani, J. M. Chovelon, J. M. Krafft, N. Jaffrezic-Renault, A. Trouillet, C. Veillas, C. Ronot-Trioli, H. Gagnaire, Study of self-assembled monolayers of n-alkanethiol on a surface Plasmon resonance fibre optic sensor, *Thin Solid Films* **1997**, *284-285*, 157-161.
-

- [29] Y.-C. Kim, S. Banerji, J.-F. Masson, W. Peng, K. S. Booksh, Fiber-optic surface Plasmon resonance for vapor phase analysis, *The Analyst* **2005**, *130*, 838-843.
- [30] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, Surface plasmon resonance sensors: review, *Sensors and Actuators B* **1999**, *54*, 3-15.
- [31] A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Veillas, H. Gagnaire, Chemical vapour sensing by surface Plasmon resonance optical fibre sensor coated with fluoropolymer, *Analytica Chimica Acta* **1997**, *337*, 225-232.
- [32] A. Abdelghani, N. Jaffrezic-Renault, SPR fibre sensor sensitised by fluorosiloxane polymers, *Sensors and Actuators B* **2001**, *74*, 117-123.
- [33] F. Abdelmalek, J. M. Chevelon, M. Lacroix, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, Optical fibre sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol-gel, *Sensors and Actuators B* **1999**, *56*, 234-242.
- [34] A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, M. Lacroix, H. Gagnaire, C. Veillas, B. Berkova, M. Chomat, V. Matejec, Optical fibre sensor coated with porous silica layers for gas and chemical vapour detection, *Sensors and Actuators B* **1997**, *44*, 495-498.
- [35] M. Shadaram, J. Martinez, F. Garcia, D. Tavares, Sensing ammonia with ferrocene-based polymer coating tapered optical fibers, *Fiber Integrated Optics* **1997**, *16*, 115-122.
- [36] K. Cherif, A. Abdelghani, S. Hleli, L. Ponsonnet, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, Contact angle measurement on xerogel sensitive layer for optical fibre sensor, *Material Science and Engineering C* **2003**, *23*, 571-577.
- [37] M. Benounis, N. Jaffrezic-Renault, J.-P. Dutasta, K. Cherif, A. Abdelghani, Study of a new evanescent wave optical fibre sensor for methane detection based on cryptophane molecules, *Sensors and Actuators B* **2005**, *107*, 32-39.

2. Desenvolvimento de sensores de fibra óptica (OF) para determinação de compostos orgânicos voláteis (VOCs)

2.1 Introdução

Em sensores de OF baseados em filmes poliméricos o sinal analítico é originado por variações (reversíveis) das propriedades do filme (absorvância, índice de refração, fluorescência) depositado na superfície da OF, induzidas pelo analito. Assim, as características inerentes à matriz de revestimento ou filme polimérico, como densidade, uniformidade e porosidade são factores determinantes no que respeita à sensibilidade e desempenho analítico do sensor químico de OF.

Relativamente à utilização de revestimentos poliméricos depositados sobre a superfície da OF para o desenvolvimento de sensores químicos para determinação de VOCs, é necessário ter em conta que o filme ou revestimento obtido deve exibir propriedades ópticas e químicas adequadas, tais como elevada estabilidade térmica e química, homogeneidade, permeabilidade, hidrofobicidade, transparência, baixa tensão superficial e estabilidade hidrolítica [1-3].

Os polímeros de siloxano têm sido utilizados como revestimentos de fibras ópticas no desenvolvimento de sensores [1, 4-6], evidenciando propriedades úteis e versáteis, especialmente na determinação de gases devido à sua elevada permeabilidade, flexibilidade da estrutura da cadeia do polímero, estabilidade térmica, resistência química e comportamento hidrofóbico [7]. Para além destas propriedades, esta classe de polímero permite a obtenção de filmes extremamente finos, formando uma excelente interface química para detecção de vapores orgânicos devido à sua rápida e reversível resposta analítica, elevada sensibilidade e a análise destes vapores a temperaturas ambientes.

Neste capítulo é apresentado um estudo da aplicação de filmes de siloxano no desenvolvimento de sensores de OF para detecção de VOCs, de entre os quais se salientam o benzeno, o tolueno e o *o*-xileno, avaliando-se as propriedades dos nanofilmes depositados na superfície da fibra, bem como a sua influência no desempenho analítico do sensor. Adicionalmente foi também efectuado um conjunto de experiências visando a escolha de determinadas condições operacionais, nomeadamente, temperatura da célula de injeção, caudal do gás de arraste, comprimento de onda e frequência de funcionamento do laser, estrutura do tubo analítico e da célula de injeção.

Os sensores desenvolvidos consistem genericamente numa secção da zona terminal de uma fibra óptica revestida com um filme polimérico de espessura nanométrica. O mecanismo de detecção tem por base as reflexões da luz guiada pela fibra ao longo de um campo evanescente criado numa secção de alguns centímetros, sendo que a zona de transdução inclui as alterações da luz na superfície terminal do núcleo da fibra óptica. Uma das principais inovações deste estudo consiste no tipo de arquitectura aplicada no desenvolvimento dos sensores químicos de fibra óptica, destacando ainda a utilização do polímero poli[dimetilsiloxano-co-[3-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)propil]metilsiloxano] como material transdutor ou filme sensível.

2.2 Desempenho analítico de filmes de siloxano no desenvolvimento de sensores de fibra óptica para determinação de benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX)

2.2.1 Escolha dos polímeros e preparação das soluções de revestimento

Neste estudo foram utilizados 3 polímeros de siloxano para revestimento da superfície da OF, nomeadamente os polímeros poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] (PMTFPS), poli[dimetilsiloxano-co-[3-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)propil]metilsiloxano] (PDMSHEPMS) e polidimetilsiloxano (PDMS).

A escolha de polímeros de siloxano como revestimentos sensíveis da OF teve por base as já referidas propriedades ópticas e químicas, desta classe de polímeros e o elevado desempenho analítico destes revestimentos no desenvolvimento de sensores de OF para determinação de vapores orgânicos [1, 4-7]. Salienta-se no entanto que a aplicação do polímero PDMSHEPMS como revestimento para o desenvolvimento de sensores de OF não foi ainda relatada na bibliografia anteriormente a este trabalho.

Os polímeros PMTFPS, PDMSHEPMS e PDMS com índices de refração de 1,383, 1,451 e 1,404 respectivamente, foram adquiridos da Sigma-Aldrich (481645, 480320 e DMPS-V, respectivamente) e testados como revestimentos para o desenvolvimento de sensores de OF. Cada polímero (P) foi dissolvido em diclorometano (DCM) segundo três relações de massa diferentes P/DCM: 1 %, 0,1 % e 0,01 %.

2.2.2 Técnicas de deposição e cura do filme polimérico

A solução de revestimento foi depositada na superfície da OF através da utilização de 3 técnicas diferentes: imersão (DC), velocidade constante (CR) e pulverização (SP). A Figura 2.1 mostra as representações esquemáticas e a fotografia de cada dos dispositivos experimentais desenvolvidos e instalados no laboratório para deposição do filme de polímero.

A técnica de deposição por imersão (DC), que se mostra na Figura 2.1a, é uma técnica de baixo custo e fácil de operar, não requerendo o uso de instrumentação ou equipamento sofisticado. Para execução desta técnica foi construído um suporte de alumínio (Figura 2.1a) com 17 cm de altura e uma base de 8 x 8 cm. O suporte é perfurado no topo, permitindo o posicionamento do cordão óptico na vertical e a suspensão da secção da OF a revestir com material polimérico. A superfície da parte terminal da fibra foi imersa na solução de revestimento (CS) durante 5 segundos e posteriormente curada a 70 °C durante 1 hora. Foram efectuados 3 revestimentos da superfície da OF com material polimérico, sendo que após o último revestimento a fibra foi curada a 70 °C durante 24 horas, tendo por objectivo a obtenção de um filme bastante poroso.

A Figura 2.1b mostra a representação esquemática do dispositivo desenvolvido (braço mecânico, MA) para deposição do filme de polímero pela técnica de velocidade constante (CR), que consiste na imersão da superfície da secção da fibra a revestir com material transdutor, na solução de revestimento e remoção da mesma a uma velocidade constante. O braço mecânico é constituído por uma estrutura em alumínio, com 32 cm de altura sobre uma base de 7,5 x 5,5 cm, à qual foi incorporada um sistema eléctrico que permite o movimento vertical de uma barra lateral (na qual é colocada a OF) conectada à estrutura principal. Este sistema permite a imersão/remoção da fibra na solução de revestimento a uma velocidade de 10 cm min⁻¹. Esta técnica permite um controlo mais eficaz do processo de deposição bem como uma maior padronização das condições experimentais.

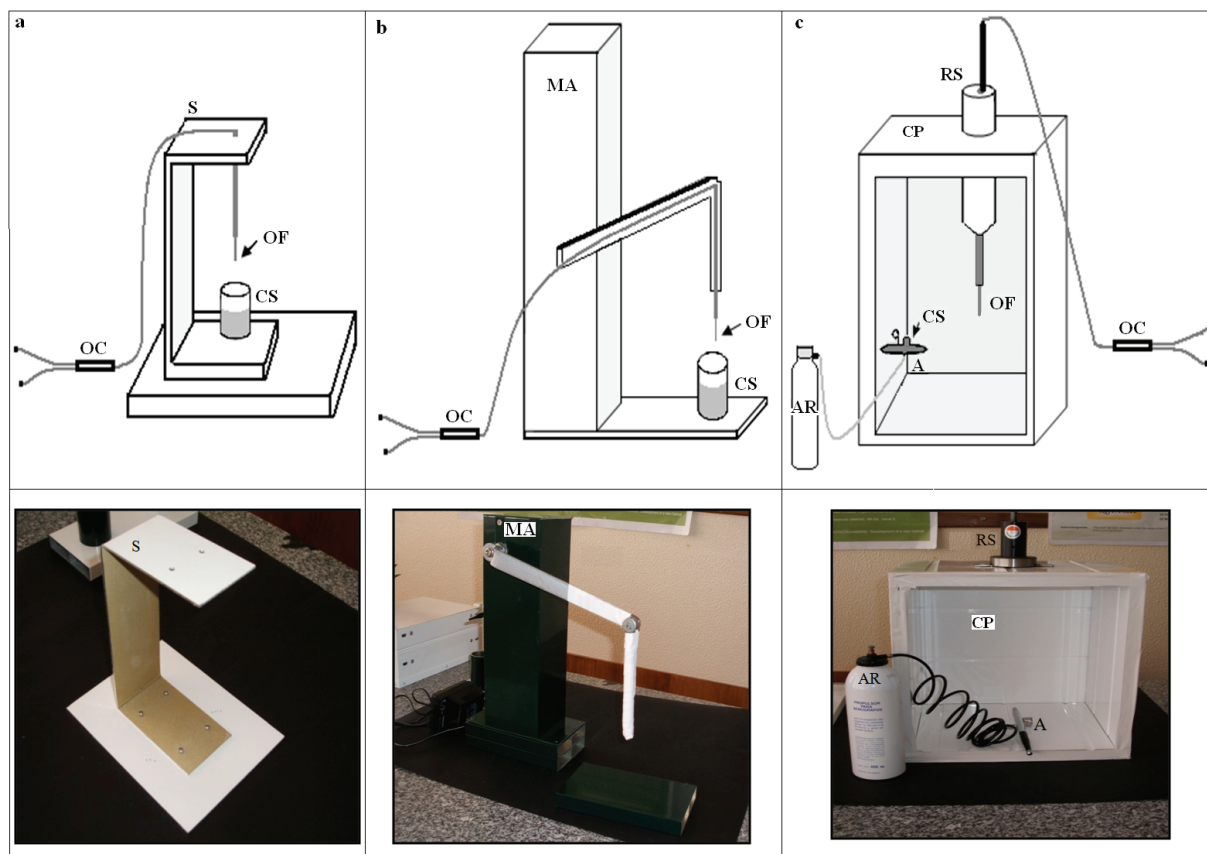


Figura 2.1 - Representação esquemática dos dispositivos desenvolvidos para a deposição do filme polimérico; a - imersão (DC), b - velocidade constante (CR), c - pulverização (SP); A - aerógrafo, AR – ar, CP - câmara de deposição, CS - solução de revestimento, MA - braço mecânico, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, RS - sistema de rotação, S - suporte.

O material polimérico foi também depositado por pulverização (SP), conforme se mostra na Figura 2.1c, com o objectivo de melhorar a uniformidade do filme, com consequentes melhorias no desempenho analítico do sensor. Nesta técnica a solução de revestimento foi introduzida no reservatório do aerógrafo (A) e dispersa sobre a superfície da fibra. O processo de revestimento foi efectuado numa câmara de deposição (CP) constituída por uma estrutura de alumínio com 30 cm de altura e 30 cm de largura, dotada de um sistema de rotação (RS) da OF. O sistema de rotação permite o movimento circular, uniforme e constante, da superfície decapada e cilíndrica da fibra durante o seu revestimento com o material polimérico.

2.2.3 Montagem experimental do sensor de OF para determinação de benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX)

A Figura 2.2 representa esquematicamente a montagem laboratorial e os detalhes de funcionamento, nomeadamente os elementos e etapas chave, do sensor de OF desenvolvido para determinação de benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX).

Nesta montagem experimental foi utilizado um acoplador direccional (OC) 50:50 de OF monomodo com diâmetro do núcleo e do revestimento 9 e 125 μm , respectivamente, em forma de Y (três canais). Todos os acopladores de fibra óptica utilizados no desenvolvimento das metodologias analíticas apresentadas neste trabalho foram adquiridos à sucursal de Barcelona da empresa AMS Technologies (www.ams-technologies.com).

A zona analítica do sensor é constituída por uma OF decapada, com alguns milímetros de comprimento sobre a superfície da qual foi depositado um filme de polímero (de espessura nanométrica).

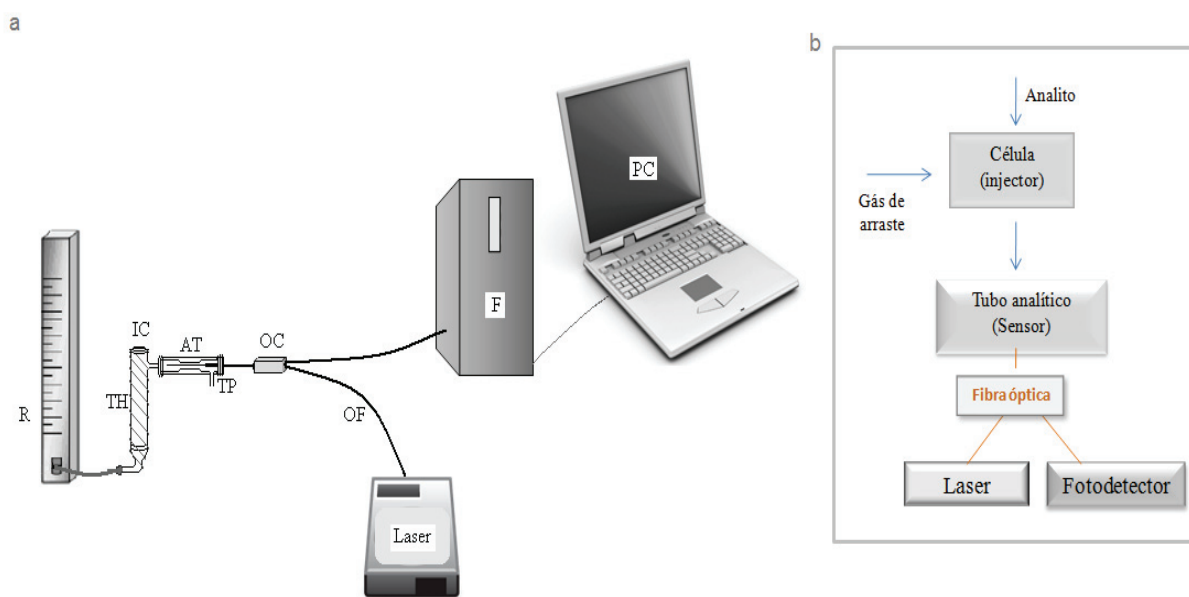



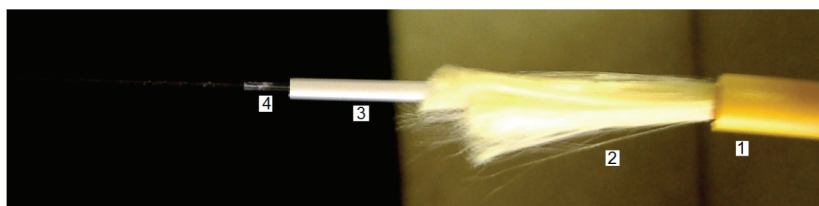


Figura 2.2 - Representação esquemática da montagem experimental (a) e detalhes de funcionamento (b) do sensor de OF; AT - tubo analítico, F - fotodetector, IC - célula de injeção, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, R - rotâmetro, TH - fita de aquecimento, TP - conector de Teflon.

A decapagem da OF, processo que consiste na remoção do revestimento passivo, foi efectuada utilizando ferramenta/alicates adequados, segundo as quatro etapas operacionais apresentadas na Tabela 2.1. Primeiramente é removida a capa exterior de plástico do cordão óptico (1), em seguida são cortados os fios de Kevlar (2) deixando a descoberto a camada protectora da fibra óptica, a qual é igualmente removida (3) e por fim é removido o revestimento passivo da fibra (4). Depois de removido este revestimento a extremidade da OF foi imersa em diclorometano (DCM) para remover os restos deste material que eventualmente tenham ficado aderidos na superfície da fibra após remoção mecânica. A fibra foi posteriormente observada por microscopia óptica para avaliar o grau de limpeza da superfície e garantir a ausência de micro-partículas que poderão eventualmente permanecer depois do processo de decapagem. A secção decapada da fibra é cortada através de uma máquina de corte de alta precisão (Cleaver V6F da Future Instrument) com um disco de diamante. Por fim esta secção é revestida com material polimérico e introduzida num tubo de vidro conectado a um sistema de injeção.

Tabela 2.1 - Etapas operacionais do processo de decapagem da fibra óptica.

Etapa	Descrição	Alicates / ferramentas
1	Remoção da capa exterior do cordão óptico	Alicate Clauss WS-5 
2	Corte dos fios de Kevlar	Tesoura / bisturi
3	Remoção da camada protectora	Alicate com uma perfuração de 250 µm 
4	Remoção do revestimento	Alicate com uma perfuração de 200 µm 



Os analitos foram injectados com uma micro-seringa *gastight* (Hamilton, série 7000) no topo da célula de injeção (IC) mantida a uma temperatura de 80 °C através de uma fita de aquecimento (EW-36001-52) da Cole Parmer. Após vaporização os analitos são transportados pelo gás de arraste N₂ (N45 da empresa Praxair) para o tubo analítico (AT) a um caudal de 15 mL min⁻¹ controlado por um rotâmetro (PMR1-011426) da Sigma.

O feixe de luz é emitido por um diodo laser ($\lambda = 1550$ nm) da Oz Optics, sendo a luz guiada pela fibra reflectida na interface fibra/polímero. Durante a exposição a vapores orgânicos no interior do tubo analítico (AT), o filme de polímero sofre variação de índice de refração com consequente variação da potência óptica, que é adquirida como sinal analítico. As variações de potência óptica são medidas por um fotodiodo (POM-300-IR) também da Oz Optics.

A aquisição dos dados foi efectuada através de um programa informático especificamente desenvolvido para o efeito (utilizando a linguagem de programação Visual Basic 6), que possibilita o tratamento automático da informação e permite a comunicação entre o detector e o computador. Para a conexão entre o computador e o fotodetector foi utilizada uma ligação RS-232.

Na Tabela 2.2 são apresentadas as principais características técnicas da fonte óptica e do detector, utilizados na montagem do sensor de OF.

Tabela 2.2 - Especificações técnicas da fonte óptica e do detector utilizados no desenvolvimento do sensor de OF.

Equipamento (referência)	Características
Fonte óptica (FOSS-01-3A-9/125-1550-S-1, Oz Optics)	Díodo laser, para fibra óptica monomodo 9/125 μ m, com comprimento de onda de 1550 nm e receptáculos angulados FC/PC.
Detector (POM-300-IR, Oz Optics)	Medidor de potência óptica, com detector InGaAs, para comprimentos de onda 800 nm – 1650 nm.

A Figura 2.3 mostra uma fotografia correspondente aos esquemas da montagem e de funcionamento descritos anteriormente e representados na Figura 2.2, evidenciando todos os componentes dos conectores de Teflon.



Figura 2.3 - Fotografia da montagem descrita esquematicamente na Figura 2.2; AT - tubo analítico, F - fotodetector, IC - célula de injeção, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, O - o-ring, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, R - rotâmetro, TP - conector de Teflon, V - vedante.

A montagem experimental do sensor de OF foi fotografada (Figura 2.3) sem a fita de aquecimento que envolve a célula de injeção, representada no esquema da Figura 2.2, para permitir uma melhor visualização da célula e respectiva forma de integração no sistema de OF.

A montagem do sensor de OF, exceptuando o revestimento da fibra não é um processo muito demorado, porém deve ser executado com bastante rigor operacional, uma vez que todas as conexões devem ser correctamente efectuadas, de forma a garantir que não ocorram perdas de gás ao longo do sistema. Durante o tempo de utilização do sensor foram efectuadas verificações periódicas das condições de funcionamento do mesmo, nomeadamente das ligações, o-rings, vedantes e septos. A limpeza dos equipamentos ópticos (laser e detector) foi realizada utilizando um *kit* de limpeza adequado, adquirido à AMS Technologies.

2.2.4 Resultados e discussão

2.2.4.1 Efeitos da utilização de filmes de diferentes siloxanos

Diferentes materiais de transdução promovem respostas analíticas diferentes na detecção de vapores orgânicos, com possíveis efeitos no desempenho analítico do sensor de OF. Neste estudo o sensor foi testado utilizando fibras ópticas revestidas com 3 filmes poliméricos de siloxano diferentes: PMTFPS, PDMSHEPMS e PDMS. Este tipo de polímeros revela propriedades muito úteis, tais como transparência, simplicidade de preparação e homogeneidade, para aplicação como matriz de revestimento em sensores de fibra óptica [1, 5].

a) Estudos de superfície por microscopia electrónica

A Figura 2.4 mostra as imagens obtidas em SEM, num Aspex SEM 1200024, da superfície da OF revestida com os polímeros PMTFPS, PDMSHEPMS e PDMS, sendo que o filme mais homogêneo foi obtido para o polímero PMTFPS, apresentando uma textura muito uniforme e regular. O filme de PDMSHEPMS mostra uma estrutura mais irregular com pequenas manchas (áreas escuras com forma esférica) distribuídas regularmente por todo o filme.

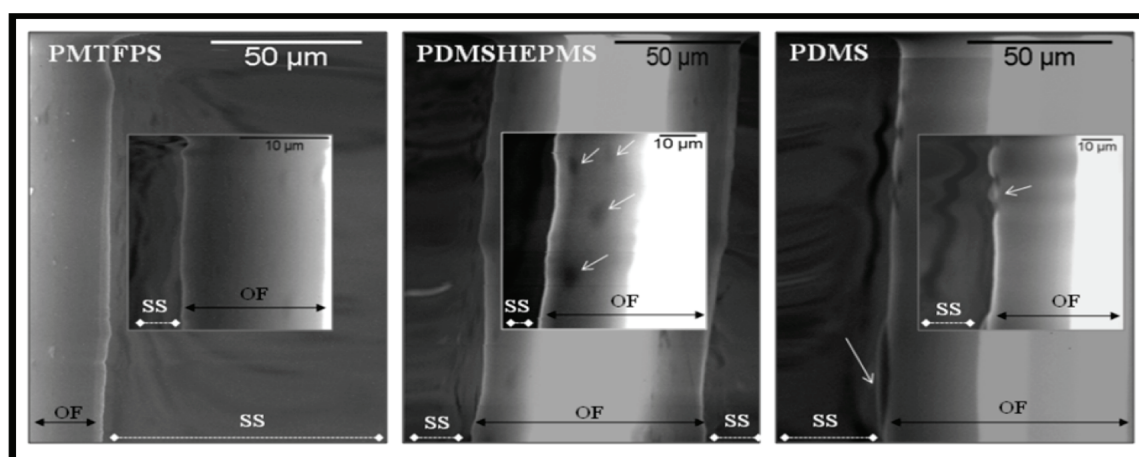


Figura 2.4 - Imagens obtidas em SEM da superfície da OF revestida com um filme de PMTFPS, PDMSHEPMS e PDMS; OF - fibra óptica revestida com um filme polimérico, SS - plataforma do amostrador do microscópio electrónico.

No filme de PDMS observam-se algumas bolhas, especialmente na zona periférica da superfície revestida da OF. Os resultados obtidos por análise em SEM, mostrados na Figura 2.4, sugerem a formação de filmes com características morfológicas diferentes para os 3 polímeros testados.

b) Estudos de infravermelho

Na Figura 2.5 são apresentados os espectros de infravermelho obtidos para os 3 polímeros usados como matriz de revestimento da OF. Neste estudo, os polímeros PMTFPS, PDMSHEPMS e PDMS foram introduzidos através de uma seringa, numa célula OMNI-CELL SPECAC para análise de filmes líquidos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de infravermelho dos polímeros foram obtidos num FTIR, Bruker Vector22, com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Os espectros obtidos para os 3 polímeros analisados, nomeadamente PMTFPS (a), PDMSHEPMS (b) e PDMS (c) apresentam bandas de absorção comuns, o que seria esperado uma vez que pertencem à mesma classe de polímeros (polisiloxanos). Exemplo desse tipo de bandas, são as bandas observadas a 3000 cm^{-1} referente a ligações C-H dos diversos grupos metil, as bandas observadas a 1270 e 1300 cm^{-1} atribuídas à presença de ligações Si-CH₃ [8, 9], as bandas situadas a 1250 cm^{-1} atribuídas a elongações Si-O-CH₂ [7, 8] e as bandas identificadas entre 1010 e 1200 cm^{-1} , atribuídas a elongações anti-simétricas de Si-O-Si [7, 10]. No entanto os espectros obtidos para cada polímero apresentam também características particulares, por exemplo, no caso do espectro obtido para o filme de PMTFPS (Figura 2.24a) podem ser observadas bandas de elongação C-F situadas entre 1110 e 1240 cm^{-1} [11] e as bandas de elongação CF₃ situadas a 840 cm^{-1} [12].

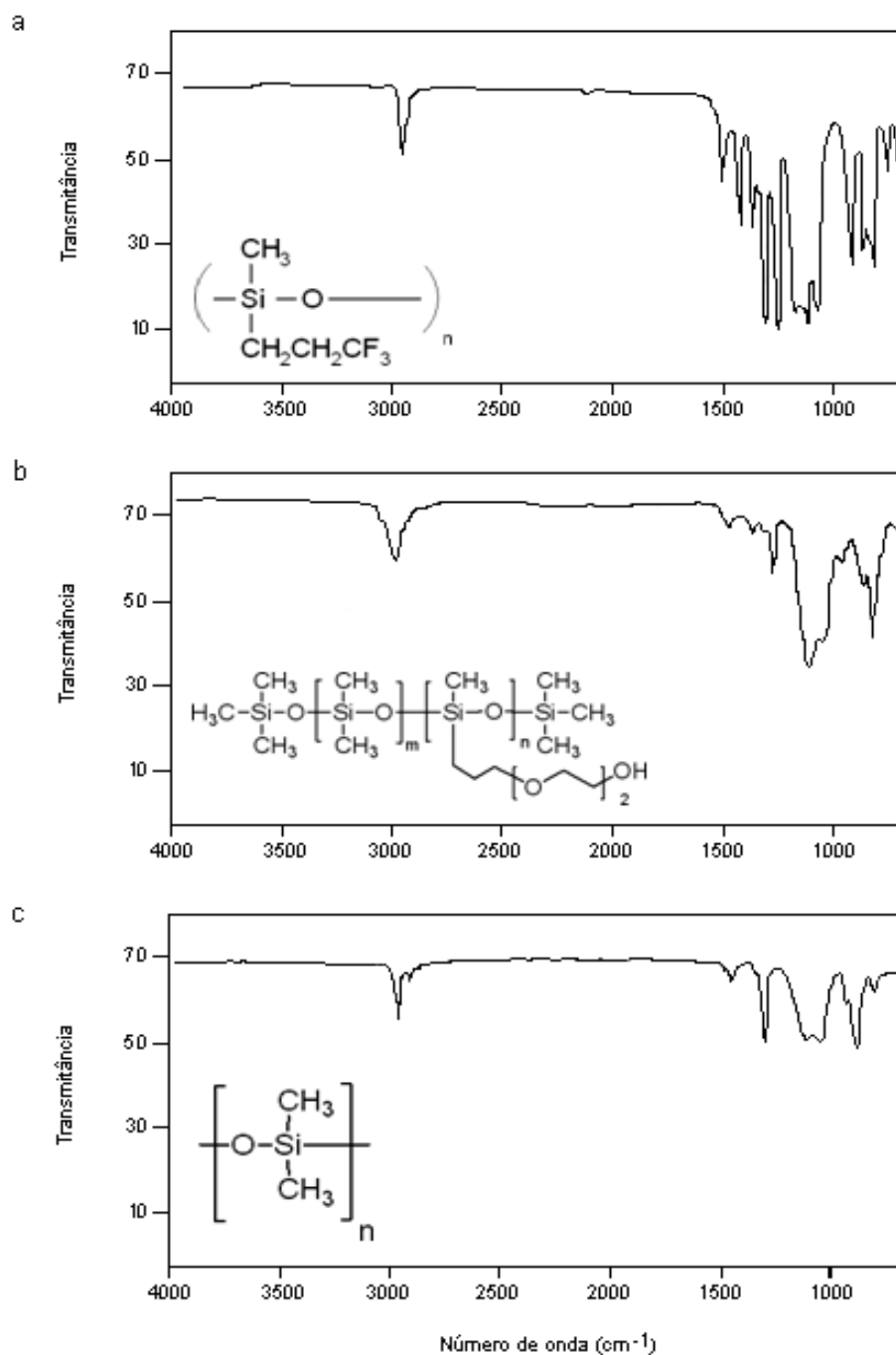


Figura 2.5 - Espectros de infravermelho dos polímeros: PMTFPS (a), PDMSHEPMS (b) e PDMS (c).

c) Figuras de mérito do desempenho analítico

Estabelecendo uma relação entre os espectros de FTIR obtidos para os 3 polímeros utilizados como revestimentos da superfície da OF e o desempenho analítico obtido para

cada sistema de OF, apresentado nas Figuras 2.6 e 2.7, pode verificar-se que o desempenho analítico diminui à medida que a complexidade dos espectros de FTIR diminui. O sistema de OF com melhor desempenho analítico (avaliado pela sensibilidade), foi obtido utilizando o polímero PMTFPS como filme sensível, o qual apresenta maior número de bandas de absorção.

A Figura 2.6 mostra a resposta do sensor obtida para injeções de 0,05 e 0,08 μg de tolueno (utilizado como exemplo de composto de interesse relativamente à análise de VOCs), usando uma OF revestida com os 3 filmes poliméricos diferentes. O sinal analítico diminui na seguinte ordem relativamente aos filmes poliméricos utilizados: PMTFPS > PDMSHEPMS > PDMS. Consequentemente, a sensibilidade analítica do sistema utilizando os diferentes polímeros em estudo, também diminui na sequência anterior, como se mostra na Figura 2.7.

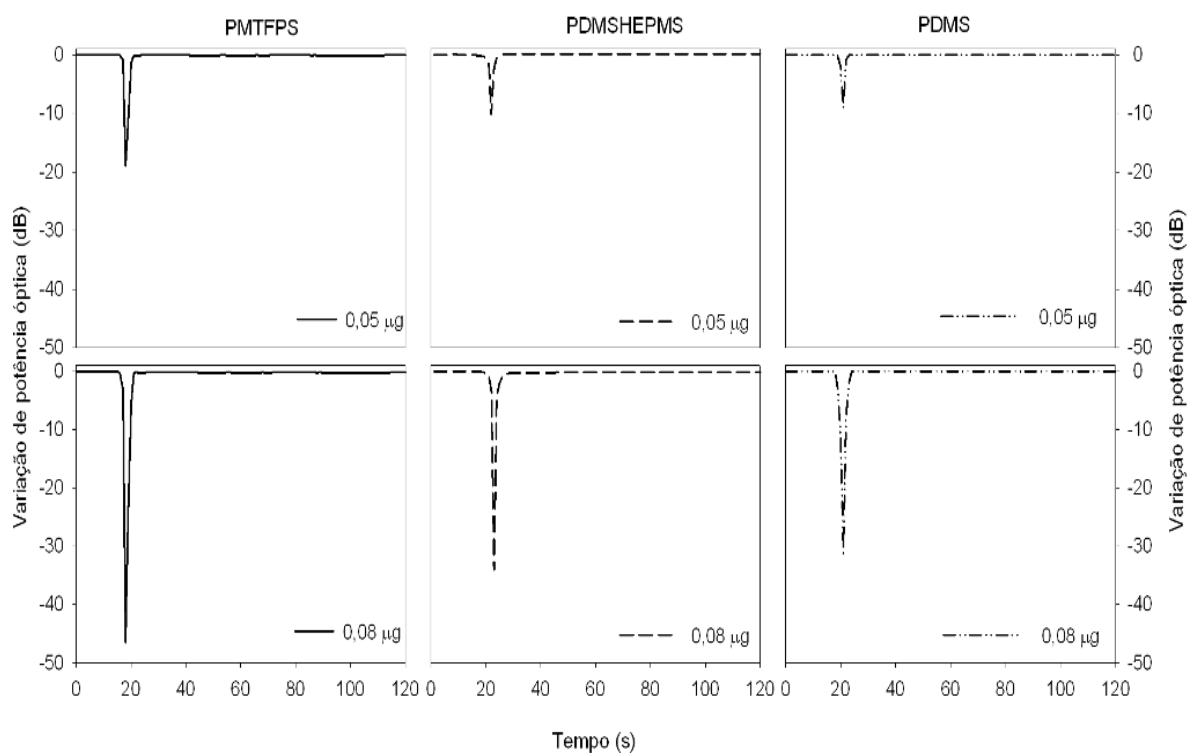


Figura 2.6 - Resposta do sensor para injeções de 0,05 e 0,08 μg de tolueno usando uma OF revestida com filmes de PMTFPS, PDMSHEPMS e PDMS.

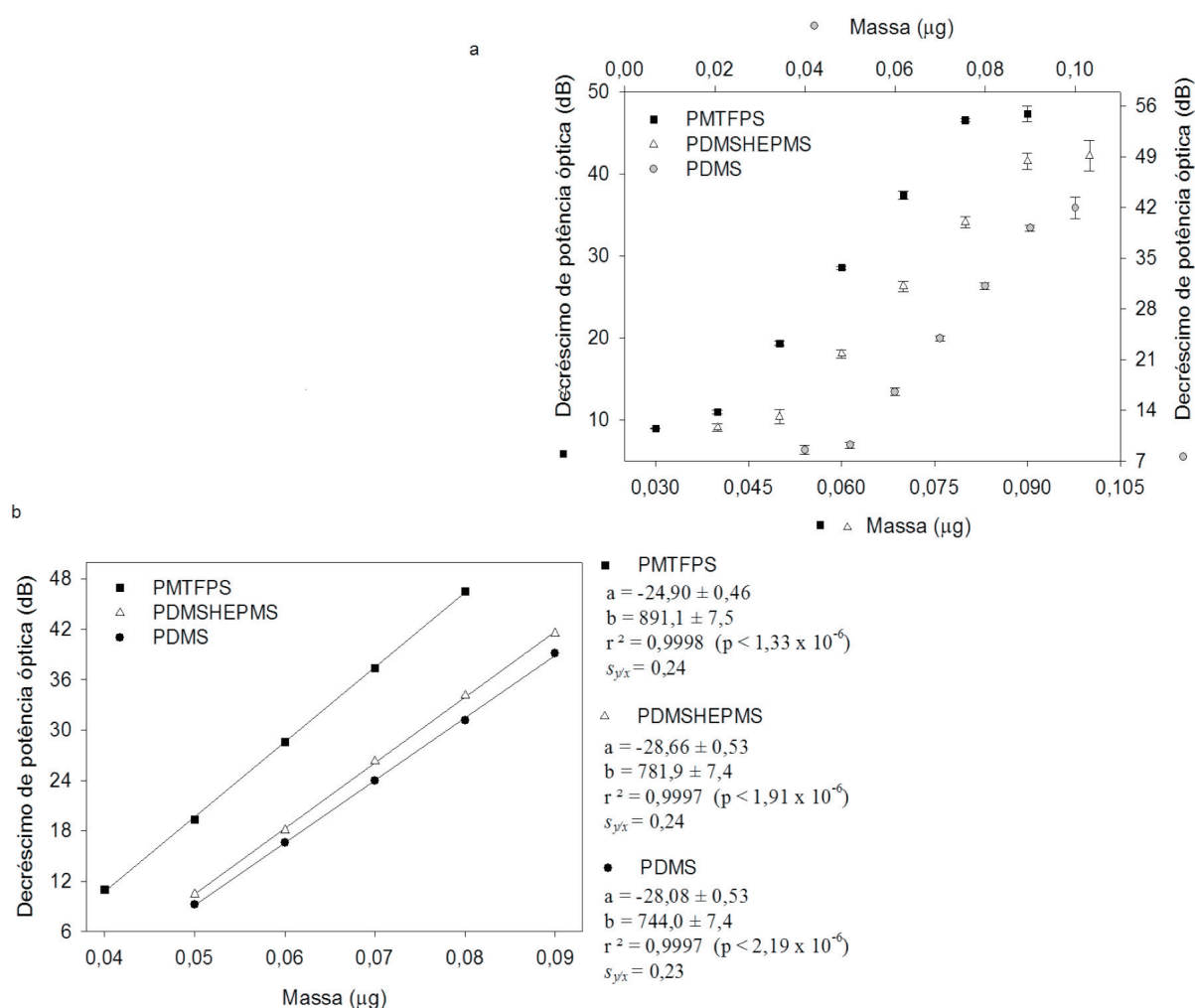


Figura 2.7 - Respostas do sensor de OF para quantidades diferentes de tolueno, revestido com filmes poliméricos diferentes: PMTFPS, PDMSHEPMS e PDMS; a - variação de potência óptica (média e desvio padrão) obtido para 5 ensaios efectuados para cada quantidade de tolueno testada; b - experiências de calibração.

Na Figura 2.7 são apresentados os parâmetros obtidos no estudo de calibração dos sistemas de OF constituídos por 3 revestimentos poliméricos diferentes. O coeficiente de determinação (r^2) constitui uma medida de como o modelo de regressão linear entre o sinal analítico (y) e a massa (x) descreve a relação entre os resultados obtidos. Valores de r^2 próximos de 1 indicam que a linha recta é uma boa descrição da relação entre as variáveis independente (x) e dependente (y). Os valores do coeficiente de determinação obtidos para os 3 sistemas de OF em análise traduzem uma excelente correlação entre os dados experimentais obtidos (quantidade de tolueno vs. decréscimo médio de potência óptica).

O valor de p é a probabilidade de estar errada a hipótese de existir uma relação entre as variáveis, sendo que quanto menor o valor de p , maior a probabilidade da variável independente poder ser usada para prever a variável dependente. Normalmente, pode concluir-se que a variável independente pode ser usada para prever os valores da variável dependente quando $p < 0,05$.

O erro padrão ou desvio padrão residual ($s_{y/x}$) permite uma estimativa da variabilidade dos resultados referentes à linha de regressão e pode ser utilizado como estimativa da precisão do sistema analítico.

A capacidade de detectar quantidades mínimas de analito é uma propriedade muito importante inerente a qualquer técnica instrumental, sendo inclusivamente um parâmetro determinante na sua utilização. O conceito de limite de detecção traduz essa capacidade, definindo-se como a menor concentração de analito ou espécie de interesse que pode ser detectada pela técnica instrumental [13, 14].

A definição mais comum de limite de detecção considera que o menor sinal instrumental detectável, y_{LD} , pode ser obtido a partir de equação:

$$y_{LD} = y_B + ks_B$$

em que y_B é a estimativa do sinal do branco (ordenada na origem) e s_B , o desvio padrão do sinal do branco (estimado como o desvio padrão residual do modelo linear, $s_{y/x}$) [15]. Qualquer amostra que produz um sinal maior que y_{LD} contém o analito, enquanto amostras com sinal analítico inferior a y_{LD} contêm quantidades de analito não detectáveis. O valor mais consensualmente aceite, nomeadamente pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), para a constante, k é 3 [13]. Como existem vários critérios para a definição de limite de detecção, é conveniente que quando é citado um cálculo do limite de detecção, então a respectiva definição deve também ser fornecida.

Depois de estabelecido o valor do sinal y_{LD} correspondente ao limite de detecção, este pode ser facilmente convertido em massa ou concentração através da calibração linear pela equação:

$$c_{LD} = \frac{ks_b}{b}$$

em que c_{LD} é a concentração correspondente ao limite de detecção e b é a sensibilidade do método que no caso do modelo de calibração linear é o declive.

Embora se tenha mostrado que as sensibilidades dos sensores obtidos com diferentes revestimentos poliméricos são relativamente diferentes já o mesmo não se passa quanto aos limites de detecção.

O limite de detecção calculado, para um sensor de OF revestido com um filme de PMTFPS foi de 0,8 ng e 0,9 ng para um sensor de OF revestido com um filme de PDMSHEPMS e com um filme de PDMS.

O cálculo do limite de detecção com base nestes pressupostos pode no entanto ter um interesse prático nulo porque se está a assumir que o modelo linear é válido para além da região linear mostrada na Figura 2.7b, o que claramente não é. Para colmatar esta deficiência, o limite de detecção para o sensor de OF foi re-calculado com base no primeiro ponto da recta de calibração, para o qual se estimou o intervalo de confiança 95 % com (n-2) graus de liberdade, com base na seguinte equação [15, 16]:

$$x_o \pm t_{95\%, n-2} s_{x_o}$$

Na qual s_{x_o} representa o desvio padrão de x_o e é calculado por:

$$s_{x_o} = \frac{s_{y/x}}{b} \left\{ 1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

na qual $s_{y/x}$ já foi definido anteriormente como sendo o desvio padrão residual do modelo linear, n é o número de padrões utilizados na recta de calibração, b é o declive da recta de calibração e y_0 é o valor experimental a partir do qual a concentração x_o vai ser estimada.

Os limites de detecção obtidos para os sensores e respectivos intervalos de confiança calculados (95 % com (n-2) graus de liberdade) utilizando o critério acima referido foram de $40,3 \pm 1,1$ ng para um sensor revestido com PMTFPS e de $50,0 \pm 1,2$ ng para um sensor revestido com um filme de PDMSHEPMS e com um filme de PDMS. O limite de detecção obtido para um sistema constituído por uma OF com um revestimento polimérico de PMTFPS é ligeiramente melhor, enquanto que os valores dos limites de detecção obtidos para os polímeros PDMSHEPMS e PDMS são praticamente iguais, não permitindo diferenciar estes últimos segundo este parâmetro de qualidade analítica.

O sensor de OF revestido com PMTFPS apresenta um desempenho analítico relativamente superior, quer em termos de amplitude do sinal, quer em termos de sensibilidade e desvio padrão tal como se pode verificar nas Figuras 2.6 e 2.7. Tal poderá

estar relacionado com a polarizabilidade dos materiais testados. A presença de átomos de flúor no polímero PMTFPS aumenta a polarizabilidade deste material, potenciando as interações do polímero com vapores orgânicos com mais polarizabilidade como no caso do tolueno, resultando assim numa maior variação de potência óptica ou reflexão da luz guiada pela OF, originando consequentemente sinais analíticos de maior amplitude para a mesma massa de analito. Este aumento da sensibilidade analítica devido ao uso de materiais poliméricos mais polarizáveis, foi também verificado por Abdelmalek *et al.* [6] durante a comparação do desempenho analítico de um sensor de OF para compostos aromáticos, utilizando filmes porosos de sílica e filmes porosos de sílica modificados com grupos fenil.

Relativamente aos restantes polímeros não fluorados utilizados como revestimentos da OF, nomeadamente o polímero PDMSHEPMS (co-polímero de siloxano) e o polímero PDMS (polímero de siloxano), é possível inferir que a sensibilidade obtida para estes dois sistemas analíticos aumenta com o aumento do índice de refração do polímero (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Sensibilidades analíticas obtidas na determinação de tolueno utilizando um sistema constituído por uma OF revestida com um filme de PDMSHEPMS e PDMS.

Compostos	Índice de refração (n)	Sensibilidade (dB μg^{-1})
PDMSHEPMS	1,451	782
PDMS	1,404	744
Tolueno	1,496	

Este aumento da sensibilidade analítica com o aumento do valor do índice de refração para sensores de OF revestidos com polímeros e co-polímeros de siloxano, foi também verificado por Abdelghani *et al.* [1] durante a determinação de hidrocarbonetos aromáticos por sensores de OF. O sistema analítico desenvolvido por Abdelghani *et al.* [1] apresentou maior sensibilidade na utilização de um co-polímero como matriz de revestimento relativamente ao polímero de siloxano com índice de refração menor.

2.2.4.2 Efeito da concentração da solução de revestimento no desempenho analítico do sensor de fibra óptica (OF)

As características químicas e morfológicas do filme de polímero depositado sobre a superfície da OF dependem, primeiramente das propriedades intrínsecas da solução de revestimento nomeadamente, da concentração e tipo de polímero, da polaridade e tensão superficial do solvente; dependendo de igual modo, das várias condições operacionais utilizadas no processo de revestimento, tais como técnica de deposição usada e espessura do filme obtida.

A quantidade de material polimérico depositada sobre a superfície da OF afecta a espessura da camada sensível do filme de polímero e por conseguinte o desempenho do sensor. Neste estudo, foram testadas 3 soluções de revestimento de PMTFPS em DCM com concentrações diferentes (1 %, 0,1 % e 0,01 %), depositadas por imersão (DC).

Para uma solução de revestimento com uma concentração de 1 %, não foi obtido um filme de polímero à superfície da fibra utilizável para a aplicação em sensores de OF, devido à quantidade excessiva de polímero na superfície da fibra tal como se pode observar na imagem mostrada na Figura 2.8a obtida por microscopia óptica. O revestimento da OF com a solução anterior resultou na formação de uma camada sensível muito espessa, irregular e sem uma estrutura definida, tal como evidenciam as variações de tonalidade da região revestida da OF assinaladas na Figura 2.8a a ponteados brancos; verifica-se a existência de zonas de tonalidade mais clara, na região mais externa da zona de revestimento, sugerindo a formação de áreas de baixa densidade de material polimérico e zonas de tonalidade mais escura (na região mais interna da zona de revestimento) devidas à elevada densidade de material polimérico. A forma e extensão destas zonas de diferente densidade varia ao longo da zona de revestimento da OF. A zona de maior densidade de material polimérico (zona de tonalidade mais escura) é mais extensa na parte inicial de revestimento da OF, diminuindo ao longo da região de OF revestida. A zona de menor densidade (zona de tonalidade mais clara) varia inversamente à anterior, ou seja, é menos extensa na zona inicial de revestimento expandindo ao longo da região de OF revestida. As observações efectuadas por microscopia óptica relativamente às características da região da OF revestida com uma solução de PMTFPS a 1 %, poderão resultar quer das propriedades

inerentes à solução de revestimento utilizada, quer do tipo de técnica de deposição efectuada.

Por outro lado, as concentrações da solução de revestimento mais baixas (0,1 e 0,01 %) permitem a formação de filmes poliméricos com características adequadas, para aplicação em sensores de OF. A Figura 2.8b evidencia a resposta do sensor para injeções de diferentes quantidades de tolueno, obtida para um sistema constituído por uma OF revestida com uma solução polimérica a 0,1 e 0,01 %.

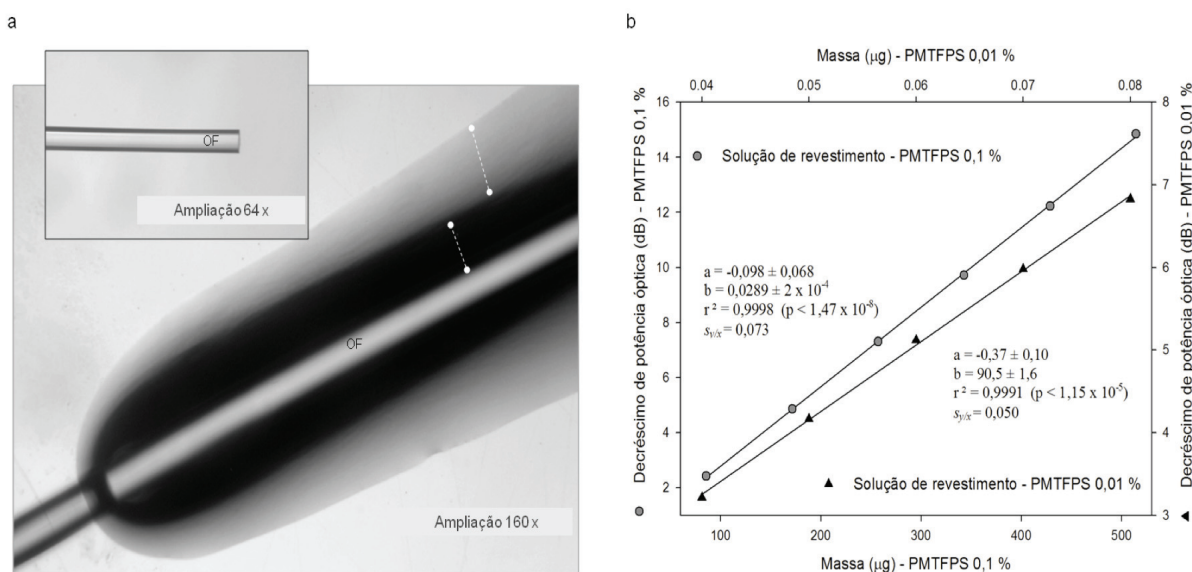


Figura 2.8 - Efeitos da concentração da solução de revestimento; a - imagens obtidas por microscopia óptica com ampliação de 160x da superfície da OF revestida com PMTFPS a 1 % e com ampliação de 64x de uma OF decapada sem revestimento polimérico; b - resposta do sensor obtida para o tolueno, usando uma OF revestida com uma solução de revestimento com duas concentrações diferentes (0,1 e 0,01 %).

A sensibilidade analítica do sensor de OF desenvolvido, avaliada pelo declive da recta de calibração, segundo o modelo:

$$y = a + bx$$

aumenta cerca de 3 ordens de grandeza (de $0,029 \pm 2 \times 10^{-4}$ dB μg^{-1} (valor médio \pm desvio padrão) para $90,5 \pm 1,6$ dB μg^{-1}) quando se reduz a concentração da solução de revestimento de 0,1 para 0,01 %. A gama linear de trabalho passa de algumas centenas de μg de tolueno para valores centesimais de μg de tolueno injectadas.

2.2.4.3 Comparação das técnicas de deposição do filme de polímero na superfície da fibra óptica (OF)

a) Estudos de superfície por microscopia electrónica

Na Figura 2.9 são mostradas as imagens obtidas por microscopia electrónica (SEM) da superfície da OF revestida com um filme de PMTFPS depositado pelas técnicas de imersão (DC), velocidade constante (CR) e pulverização (SP). Pela observação das imagens obtidas em SEM é possível inferir que, o processo de revestimento da OF com um filme de polímero afecta a textura do filme sensível obtido à superfície da OF. A superfície da OF revestida utilizando a técnica imersão apresenta uma textura irregular com bastante rugosidade, tal como se pode visualizar na expansão da superfície do filme polimérico mostrada na Figura 2.9a. O filme polimérico depositado na superfície da OF pelas técnicas de velocidade constante e pulverização é claramente mais homogéneo e uniforme conforme se pode observar nas Figuras 2.9b e 2.9c. Porém a superfície polimérica obtida pela técnica de velocidade constante (Figura 2.9b) apresenta uma estrutura fracturada que poderá ser devida a uma deposição irregular do filme de polímero na superfície da OF. O filme obtido por pulverização (Figura 2.9c) apresenta uma estrutura perfeitamente lisa e homogénea, revestindo a superfície da fibra de forma uniforme sem qualquer formação de fendas ou cavidades. Pelo que, a técnica de pulverização permite a obtenção de filmes adequados para o revestimento da OF, para aplicação em sensores.

Em resumo e tendo em conta as imagens recolhidas em SEM, é possível verificar que a uniformidade do filme de polímero aumentou à medida que as condições operacionais para deposição do filme de polímero foram sendo melhoradas, pelo que é possível inferir que o controlo da velocidade de deposição do filme e a distribuição do material polimérico na superfície da OF afectam a morfologia do filme sensível e previsivelmente afectam também o desempenho analítico do sensor de OF.

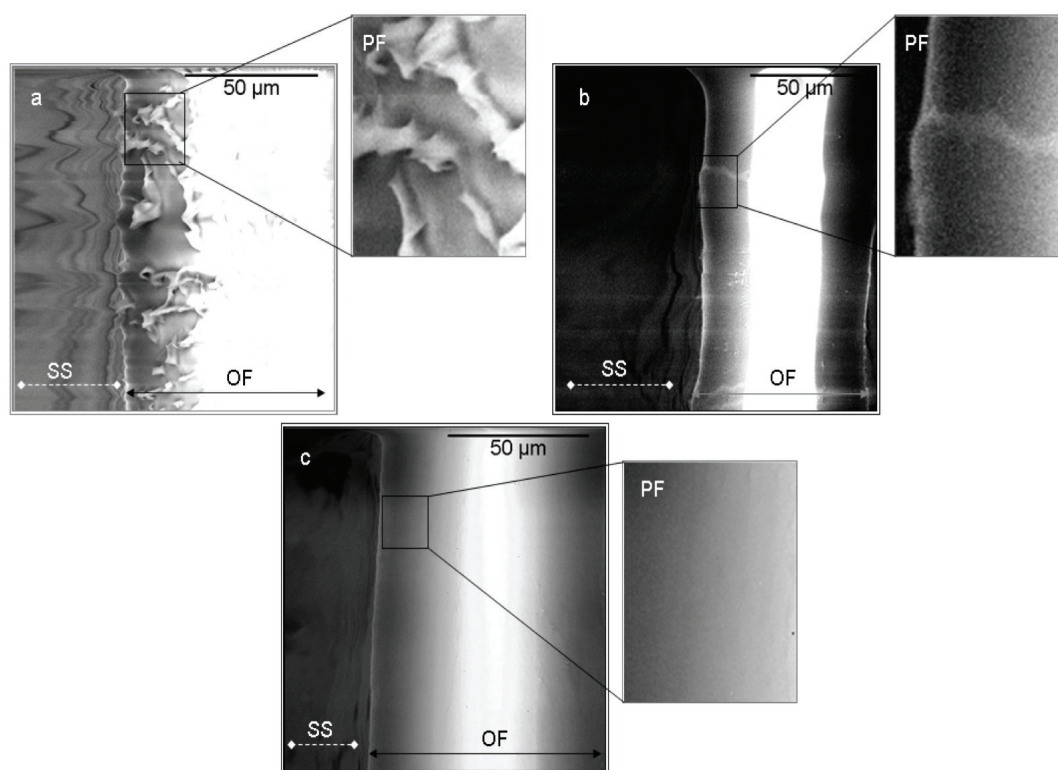


Figura 2.9 - Imagens obtidas em SEM para uma fibra óptica (OF) revestida com um filme de polímero depositado por 3 técnicas diferentes: a - imersão (DC), b - velocidade constante (CR), c - pulverização (SP); OF - fibra óptica revestida com um filme de PMTFPS, PF - expansão para melhor visualização da homogeneidade da superfície do filme polimérico, SS - plataforma do amostrador do microscópio electrónico.

b) Figuras de mérito do desempenho analítico

O argumento de que o controlo da velocidade de deposição do filme e a distribuição do material polimérico na superfície da OF afectam o desempenho analítico do sensor pode ser confirmado pelo estudo dos sinais analíticos obtidos para um sistema constituído por uma OF revestida utilizando cada uma das técnicas acima referidas e cujos resultados são mostrados na Figura 2.10.

A sensibilidade analítica, avaliada pelo declive da resposta do sensor, obtida para o tolueno com um sensor de OF revestido com um filme de polímero depositado pela técnica de SP é consideravelmente mais elevada ($304,9 \pm 4,4$), comparativamente à sensibilidade obtida para sistemas constituídos por fibras ópticas revestidas com PMTFPS usando as técnicas CR ($162,5 \pm 2,8$) ou DC ($90,5 \pm 1,6$) como técnicas de deposição, tal como se

pode verificar na Figura 2.10c. Uma possível explicação relativamente a estas diferenças de sensibilidade poderá consistir nas diferentes morfologias dos filmes poliméricos obtidos pelas diferentes técnicas de deposição testadas (Figura 2.9), sendo que o sistema para o qual foi obtido maior sensibilidade analítica apresenta também um filme polimérico com uma textura mais uniforme. Por outro lado, superfícies não homogêneas originam sinais analíticos mais instáveis e com menor sensibilidade, resultante de uma maior dispersão da luz nestas superfícies.

Os resultados apresentados na Figura 2.10 evidenciam também que a técnica de deposição utilizada para revestimento da superfície da OF afecta o desempenho analítico do sensor, quer em termos de amplitude do sinal analítico (altura do pico) tal como se pode constatar na Figura 2.10a, quer em termos do valor médio da variação de potência óptica e desvio padrão dos sinais obtidos para 5 ensaios efectuados (Figura 2.10b). Sendo a variabilidade (estimada a partir do coeficiente de variação) dos resultados obtidos para um sistema de OF constituído por um filme polimérico depositado por DC relativamente superior (variando de 9,8 % na determinação de 0,03 μg de tolueno a 9,4 % na determinação de 0,09 μg de tolueno) à variabilidade dos resultados obtidos por exemplo para filmes mais homogêneos, tais como os filmes depositados por SP, cuja variabilidade dos resultados se situa entre 4,6 % na análise de 0,03 μg de tolueno a 2,3 % na análise de 0,09 μg de tolueno.

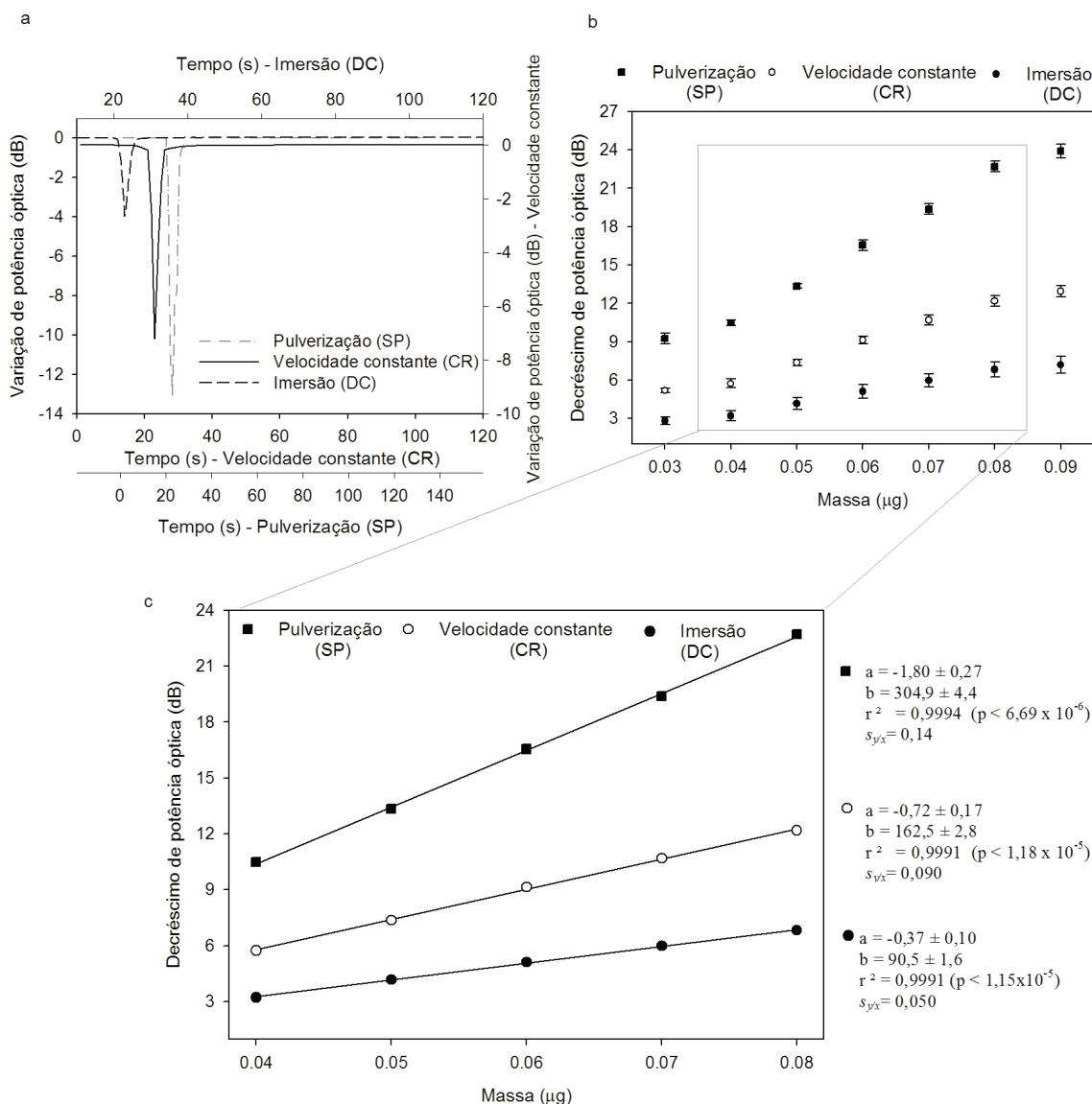


Figura 2.10 - Resposta do sensor de fibra óptica (OF) na determinação de tolueno usando uma OF revestida com um filme de PMTFPS depositado por 3 técnicas diferentes (imersão (DC), velocidade constante (CR) e pulverização (SP)); a - resposta analítica para injeções de tolueno de 0,05 µg; b - média e desvio padrão obtido para 5 ensaios para cada quantidade de tolueno injectada; c - zona de resposta linear obtida para o tolueno com um sistema analítico constituído por uma OF revestida com PMTFPS e utilizando 3 técnicas diferentes (DC, CR e SP) para deposição do filme.

Os limites de detecção obtidos para os sensores e respectivos intervalos de confiança calculados (95 % com (n-2) graus de liberdade) foram de $39,6 \pm 2,2$ ng, $39,7 \pm 2,2$ ng e $40,3 \pm 1,8$ ng para um sensor com um filme de polímero depositado por imersão, para um

sensor com um filme de polímero depositado por velocidade constante e para um sensor com um filme de polímero depositado por pulverização, respectivamente.

Como nota final relativamente ao cálculo dos limites de detecção para os sensores constituídos por uma OF com material polimérico depositado por 3 técnicas diferentes, salienta-se que os valores obtidos realçam o elevado potencial do sistema analítico desenvolvido para motorização de tolueno a baixas concentrações, ou seja, da ordem das dezenas de ng.

2.2.4.4 Efeito das condições operacionais na estabilização do filme de revestimento

Neste estudo foi efectuado um conjunto de experiências no sentido de estabelecer as condições operacionais para estabilização do filme polímero, visando a obtenção de melhorias no desempenho analítico do sensor. Numa primeira fase foram avaliadas as condições de estabilização do filme para uma OF com revestimento polimérico (PMTFPS a 0,01 % em DCM) sem cura, sendo a deposição do filme efectuada à temperatura ambiente ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). O sinal óptico foi monitorizado utilizando um filme polimérico estabilizado durante 24 horas sem corrente gasosa e com corrente gasosa de N_2 .

Neste estudo o processo de estabilização do filme polimérico aparece quase sempre associado ao processo de cura. No entanto, o processo de estabilização é referente a uma fase posterior à fase de cura na qual é utilizada ou não uma corrente gasosa.

As Figuras 2.11 e 2.12 mostram as imagens obtidas em SEM da superfície da OF revestida com material polimérico não curado, estabilizado sem corrente gasosa e estabilizado com corrente gasosa.

As imagens obtidas em SEM para uma OF com revestimento polimérico não curado, tal como se mostra nas Figuras 2.11 e 2.12, apresentam uma matriz de revestimento com uma textura pouco uniforme e com zonas de maior relevo (salientadas nas imagens de maior ampliação com uma seta), inadequada para utilização em sensores de OF. A estrutura pouco definida em termos de uniformidade obtida para as fibras revestidas com material polimérico não curado, poderá dever-se à deficiente evaporação do solvente da solução de revestimento, e consequente formação de um filme polimérico mais susceptível a contaminações, nomeadamente por partículas de poeiras no ambiente de trabalho.

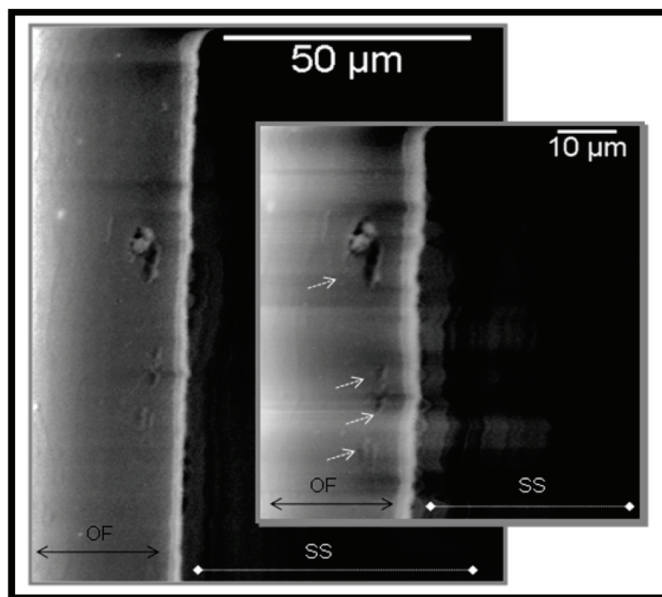


Figura 2.11 - Imagens de SEM da superfície da OF revestida com um filme polimérico não curado e estabilizado sem corrente gasosa; OF - fibra óptica revestida com material polimérico, SS - plataforma do amostrador do SEM.

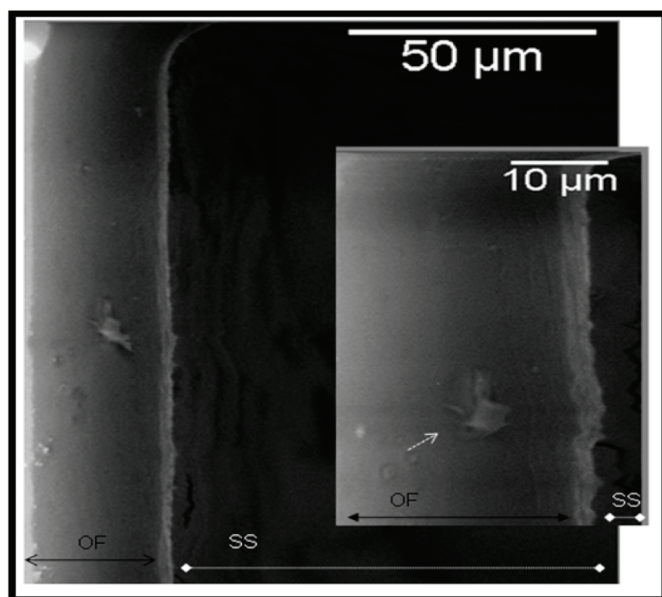


Figura 2.12 - Imagens de SEM da superfície da OF revestida com um filme polimérico sem cura, com estabilização em corrente gasosa; OF - fibra óptica revestida com material polimérico, SS - plataforma do amostrador do SEM.

A utilização de uma corrente gasosa para estabilização de um filme polimérico não curado, também não permite a obtenção de filmes com uma textura homogênea, tal como evidenciam as imagens da Figura 2.12, apesar de terem sido observadas algumas melhorias, no entanto pouco significativas, nas características morfológicas do filme.

As Figuras 2.13 e 2.14 mostram o sinal óptico obtido para o sistema analítico na ausência de VOCs (linha de base) utilizando um filme polimérico não curado, estabilizado sem corrente gasosa e com corrente gasosa, respectivamente. Pela observação das Figuras 2.13 e 2.14 pode verificar-se que a linha de base é mais estável, com menor ruído, para uma fibra óptica estabilizada com corrente gasosa durante 24 horas.

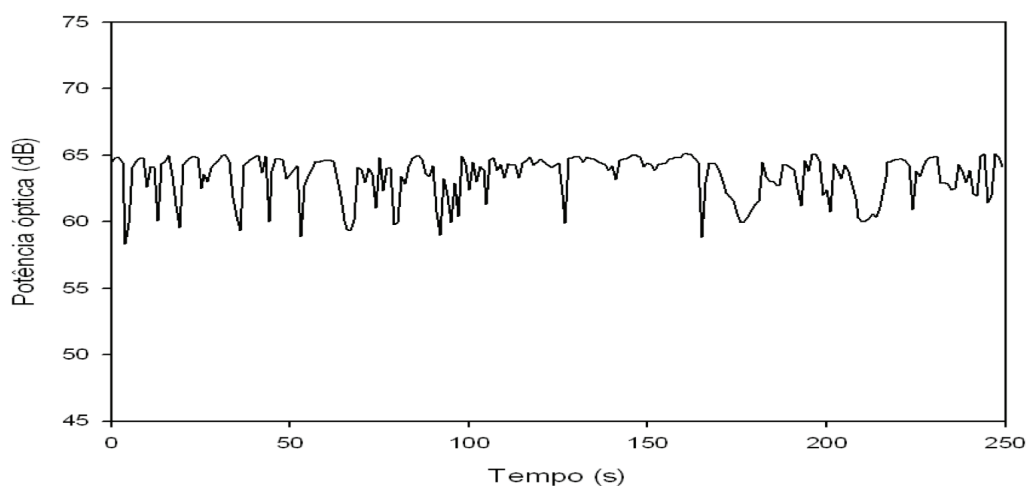


Figura 2.13 - Registo do sinal obtido para uma fibra óptica revestida com material polimérico sem cura, com estabilização sem corrente gasosa.

O valor médio de variação de potência obtido para um sistema constituído por uma OF revestida com material polimérico sem cura e com estabilização sem corrente gasosa, calculado a partir de todos os pontos adquiridos entre os 0 e os 250 segundos, sendo a aquisição dos dados efectuada de segundo a segundo, foi de $63,40 \pm 1,68$ dB. O valor médio de variação de potência óptica obtido para um sistema constituído por uma OF revestida com material polimérico sem cura, com estabilização com corrente gasosa, foi de $62,65 \pm 0,76$ dB. Na Figura 2.13 são observados picos de variação de potência óptica que sugerem a presença de compostos orgânicos na atmosfera gasosa do tubo analítico, não se verificando a ocorrência de picos de variação de potência na Figura 2.14. Os resultados

obtidos sugerem que a utilização de uma corrente gasosa na fase de estabilização do filme pode contribuir para aumentar significativamente a estabilidade do sinal óptico do sensor quando usado para fins analíticos, proporcionando uma atmosfera mais limpa na zona de detecção, ou seja no tubo analítico.

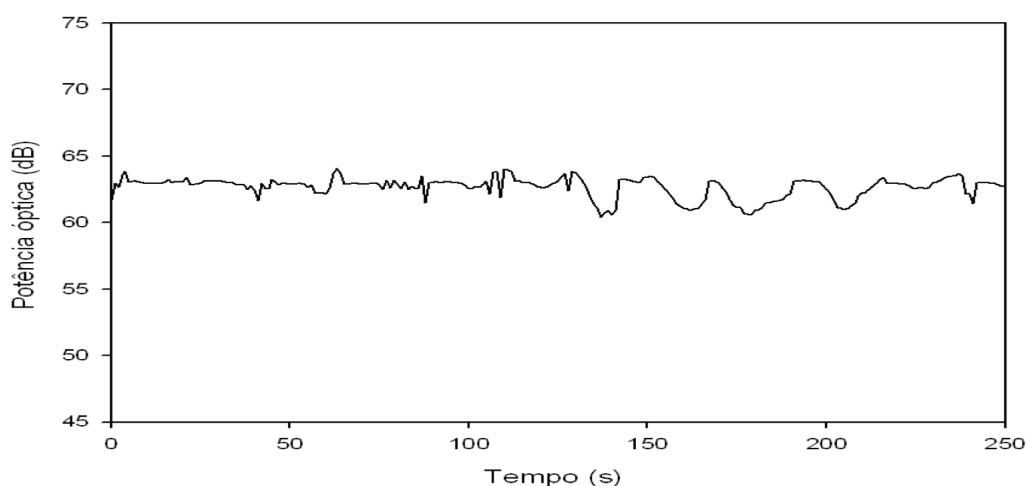


Figura 2.14 - Registo do sinal obtido para uma fibra óptica revestida com material polimérico sem cura e com estabilização com corrente gasosa.

Por fim o sensor foi testado para injeções de diferentes quantidades de tolueno utilizando uma OF revestida com material polimérico não curado e estabilizado sem e com corrente gasosa. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 2.15 e 2.16.

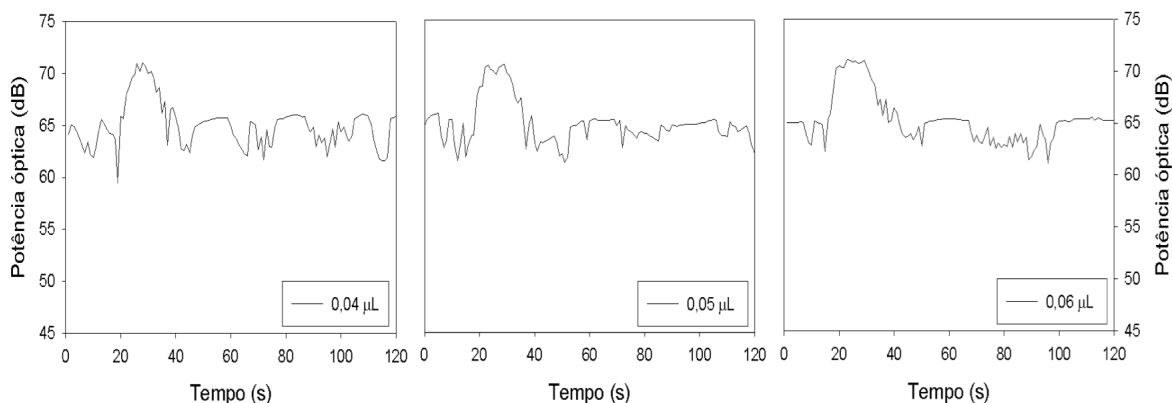


Figura 2.15 - Sinal analítico obtido com diferentes volumes de tolueno, utilizando uma OF revestida com material polimérico sem cura e estabilizado sem corrente gasosa.

Utilizando uma OF com revestimento polimérico não curado não foi possível obter um sinal analítico claramente discernível e mensurável correspondente à injeção de diferentes volumes de tolueno (0,04 μL , 0,05 μL e 0,06 μL).

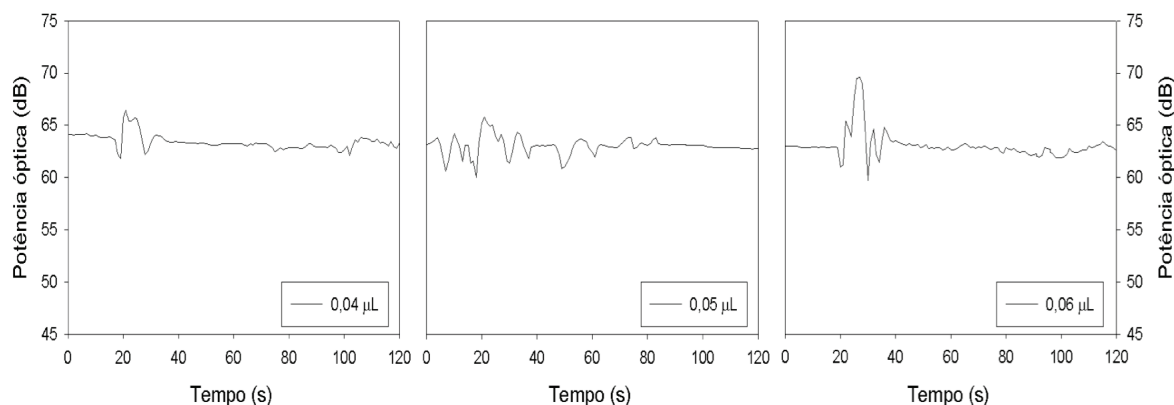


Figura 2.16 - Sinal analítico obtido com diferentes volumes de tolueno utilizando uma OF revestida com material polimérico sem cura e estabilizado com corrente gasosa.

Numa segunda fase foram avaliadas as condições de estabilização do filme polimérico, no entanto utilizando uma temperatura de cura de 70 °C. Nesta fase, foi testada primeiramente uma OF, revestida com um filme de polímero depositado por SP e curado a 70 °C durante 24 horas, imediatamente após o processo de deposição e cura e sem qualquer fase de estabilização, para determinação de tolueno. Em seguida, foi testada uma outra OF revestida com um filme de polímero curado a 70 °C durante 24 horas e estabilizado por mais 24 horas à temperatura ambiente; nesta experiência a fase de estabilização foi efectuada sem corrente gasosa. Por último, foi preparada mais uma OF seguindo as condições anteriormente descritas, mas no entanto, nesta experiência a estabilização da superfície da OF revestida com polímero foi efectuada com uma corrente gasosa. A fibra óptica neste caso foi inserida num tubo de vidro pelo qual se fez passar uma corrente contínua (14 mL min⁻¹) de azoto.

A Figura 2.17 mostra as imagens obtidas em SEM das fibras ópticas revestidas com material poliméricos segundo as experiências anteriormente descritas. A superfície da OF obtida após deposição de um filme de polímero sem estabilização apresenta regiões de relevos topográficos diferentes (Figura 2.17a), os quais são menos observáveis para uma

OF com um revestimento estabilizado durante 24 horas sem corrente gasosa (Figura 2.17b).

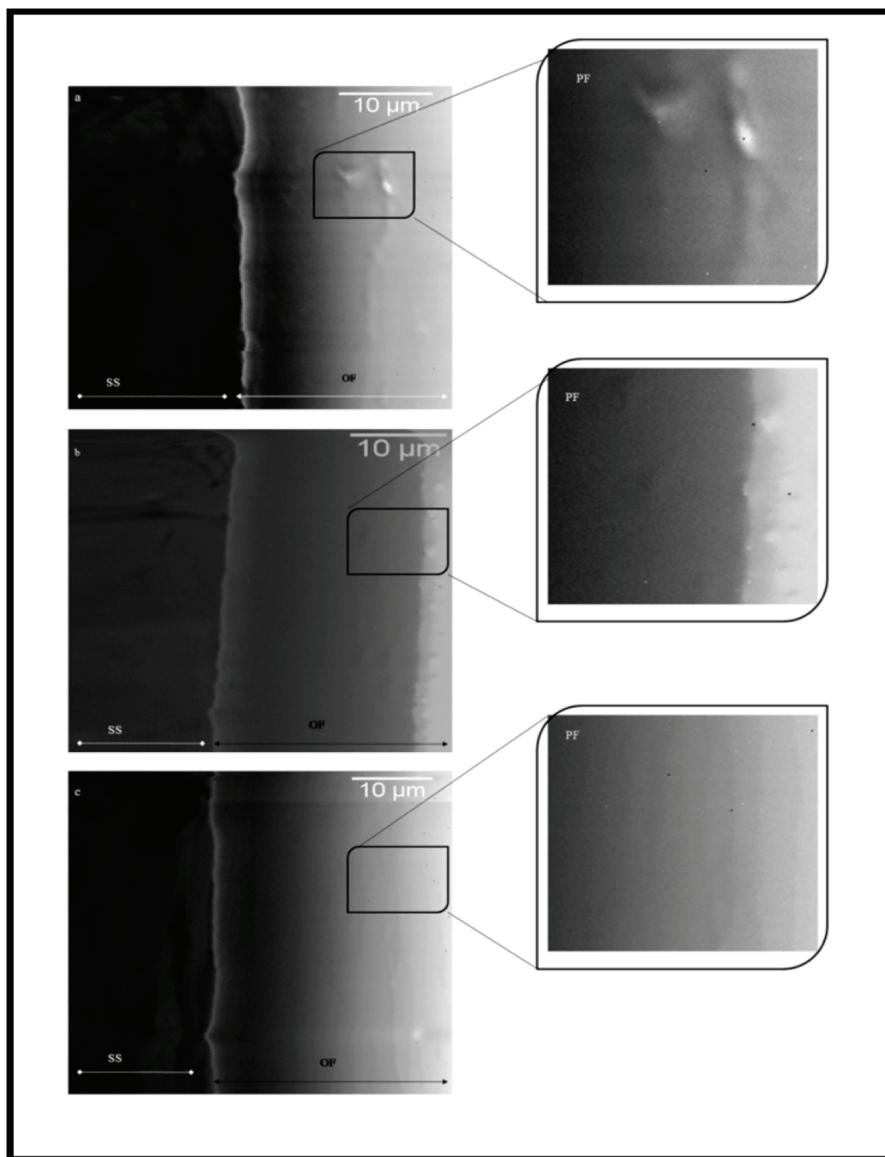


Figura 2.17 - Imagens obtidas em SEM das superfícies da OF revestidas com filmes de polímero curados a 70 °C, estabilizados a condições operacionais diferentes: a - revestimento sem estabilização; b - revestimento estabilizado durante 24 horas sem corrente gasosa; c - revestimento estabilizado durante 24 horas com um caudal constante de azoto; OF - fibra óptica revestida com um filme de PMTFPS, PF - ampliação da superfície do revestimento, SS - plataforma do amostrador do SEM.

Da observação das imagens da Figura 2.17 pode ainda verificar-se que, o tempo de estabilização do filme é um parâmetro operacional relevante no processo de revestimento

da fibra com material polimérico que servirá de transdutor, afectando a textura do filme na superfície da OF.

Analogamente aos resultados obtidos para filmes poliméricos não curados, a estabilização do revestimento curado a 70 °C utilizando uma corrente constante de gás inerte (N_2 , N45 da Praxair) promove a obtenção de filmes com uma textura mais uniforme e regular (Figura 2.17c).

A Figura 2.18 mostra os resultados obtidos durante o estudo da resposta do sensor constituído por uma OF revestida com um filme de polímero não estabilizado, estabilizado por inserção numa corrente contínua de N_2 durante 24 horas e estabilizado pelo mesmo período de tempo sem utilização de uma corrente gasosa.

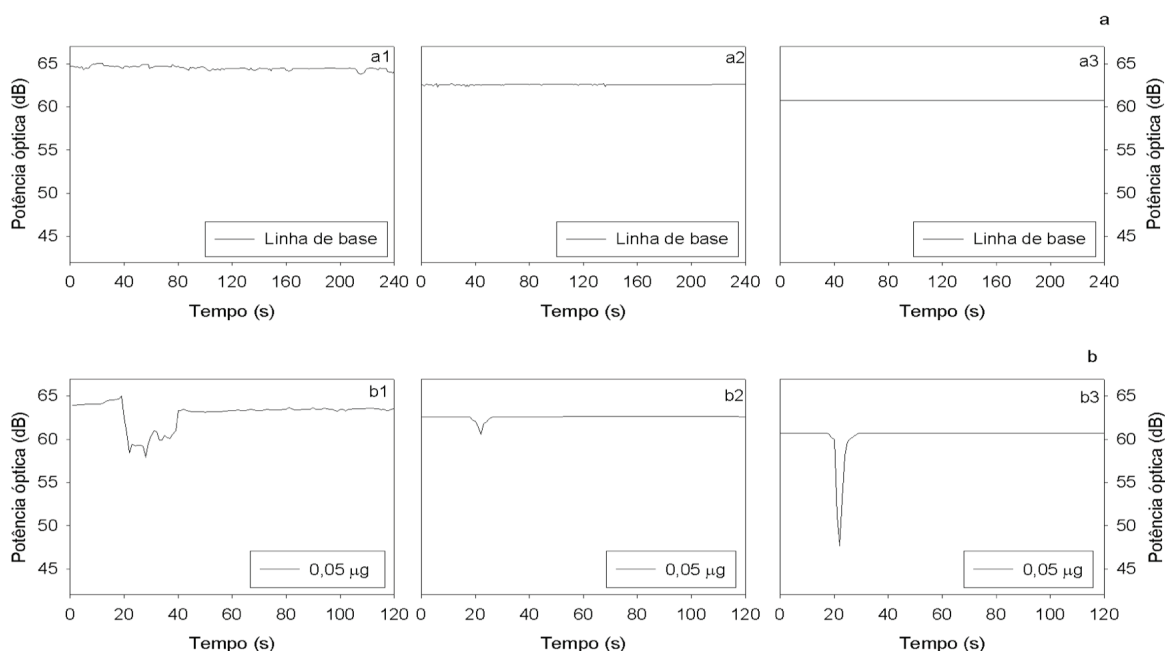


Figura 2.18 - Resposta do sensor obtida usando uma OF revestida com um filme de polímero estabilizado a diferentes condições operacionais; a - sinal óptico para um sistema sem injeções de tolueno; b - variação de potência óptica obtida durante a determinação de tolueno; 1 - revestimento sem estabilização; 2 - revestimento estabilizado durante 24 horas sem fluxo de gás de arraste; 3 - revestimento estabilizado durante 24 horas com um caudal constante (10 mL min^{-1}) de gás de arraste (N_2).

O revestimento constituído por filmes poliméricos com uma textura lisa e com elevada homogeneidade, obtidos neste estudo através de um aumento do tempo da fase de estabilização e introduzindo um caudal constante de um gás de arraste inerte, apresenta uma maior estabilidade do sinal óptico bem como um melhor desempenho analítico. A

estabilidade do sistema pode ser avaliada a partir dos gráficos da Figura 2.18a, que mostra o registo do sinal óptico sem injeção de vapor orgânico (linha de base) usando uma OF revestida com um filme de polímero sem estabilização e com estabilização (com e sem corrente gasosa). A linha base do sensor torna-se mais estável (ausência de variações de potência óptica na ausência de analito) ou seja com baixo ruído óptico, com o aumento do tempo de estabilização do filme de polímero para 24 horas e com a inclusão de um gás de arraste durante a fase estabilização. Para além disso, foram obtidos sinais analíticos notavelmente melhores, isto é, picos de variação de potência óptica maiores e com tempos de diminuição e recuperação do sinal muito curtos para um sensor constituído por uma OF revestida com um filme de polímero estabilizado durante 24 horas em azoto que é o caso registado na Figura 2.18b3.

2.2.4.5 Efeito do número de ciclos na deposição do filme de polímero

O controlo da espessura do filme constitui um factor muito relevante relativamente ao desempenho analítico do sensor, uma vez que esta afecta significativamente quer o tempo de resposta do sensor quer a amplitude do sinal analítico. De acordo com um estudo de Elosua *et al.* [17] referente ao desenvolvimento de um sensor de OF para determinação de vapores de piridina, o número de camadas depositadas bem como a velocidade de deposição das mesmas, afectam a espessura final da camada sensível e o processo de captura das moléculas de analito na interface transdutora gás/sólido, a qual deve produzir uma mudança detectável na luz quando esta interage com a área sensível.

O estudo do efeito deste parâmetro no desempenho analítico do sensor foi realizado usando uma OF revestida pela técnica de pulverização (SP) com PMTFPS (a 0,01 % em DCM) efectuando 1 e 3 ciclos de deposição do material polimérico.

A espessura dos filmes poliméricos foi determinada por espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS) no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) em Lisboa e efectuada por técnicos especializados neste tipo de análise. Esta técnica é actualmente muito utilizada no estudo da composição e determinação da espessura de filmes, a escalas nanométricas e de forma não destrutiva.

A técnica de RBS consiste em medir a energia das partículas que sofrem colisões elásticas com átomos de um alvo (amostra em análise), e que são retrodispersas. Durante a

colisão os iões incidentes, provenientes de um feixe de iões positivos, transferem energia para os átomos do alvo sendo que essa energia depende do átomo do alvo, da partícula incidente e do ângulo de retrodispersão [18, 19].

A determinação da espessura do filme polimérico foi efectuada através da análise por RBS de uma fibra óptica de aproximadamente 20 cm de comprimento, utilizando-se uma fibra óptica sem revestimento polimérico com o mesmo tamanho como referência. As fibras ópticas, com e sem revestimento, foram colocadas paralelamente (registando previamente a posição de cada uma delas) numa câmara experimental, na qual as amostras são bombardeadas com um feixe de iões positivos (He^+) produzido por um acelerador de Van de Graaft. O feixe retrodisperso é medido através de um detector e os resultados são armazenados e visualizados num computador.

Neste estudo a espessura do filme obtido efectuando 3 ciclos de deposição do material polimérico foi estimada como sendo aproximadamente de 8 nm, enquanto 1 ciclo de deposição de material polimérico produziu um filme de aproximadamente 2 nm.

Além das medições de espessura do filme, o sensor foi ainda caracterizado segundo duas perspectivas: em termos da topografia da superfície da OF por análise em SEM e em termos analíticos (sensibilidade, tempo de resposta do sinal e limite de detecção) pela monitorização do sinal óptico obtido para a detecção de tolueno. As imagens de SEM da Figura 2.19 mostram as superfícies das OF revestidas com polímero efectuando 1 e 3 ciclos de deposição. Os filmes obtidos são morfologicamente muito semelhantes, o que se coaduna com a espessura nanométrica semelhante determinada para ambos os revestimentos.

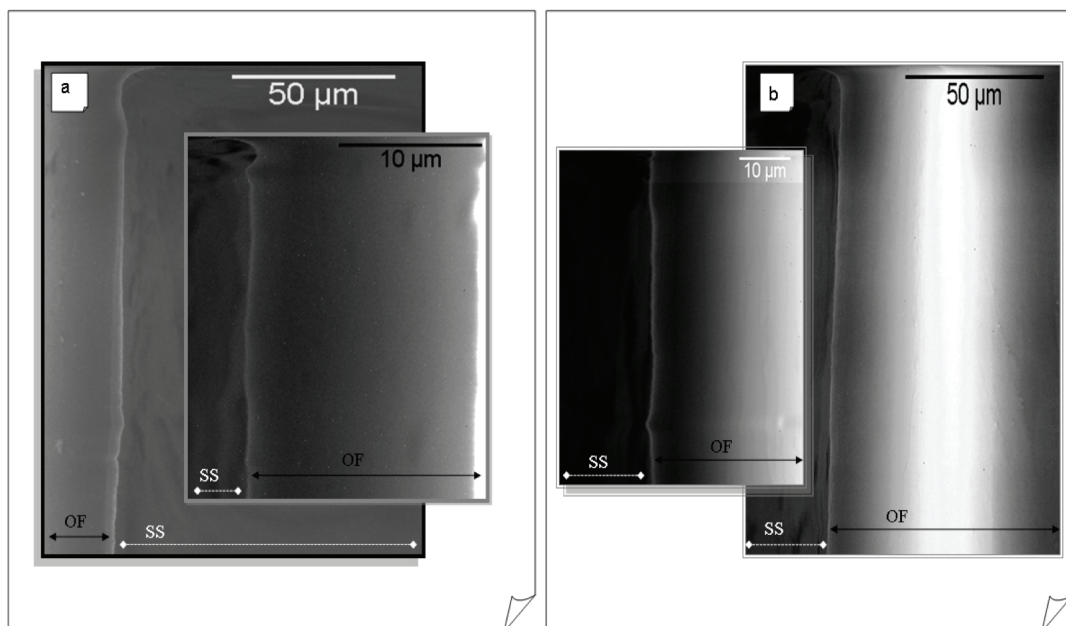


Figura 2.19 - Imagens de SEM de uma superfície da OF revestida com 1 (a) e 3 (b) ciclos de deposição de material polimérico; OF - fibra óptica, SS - plataforma do amostrador do microscópio electrónico.

No entanto, em termos de desempenho analítico o sensor apresenta comportamentos significativamente diferentes, tal como evidenciam as Figuras 2.20 e 2.21 onde se mostram as respostas do sensor para quantidades diferentes de tolueno usando uma OF revestida com um filme de polímero obtido por 1 e 3 ciclos de deposição.

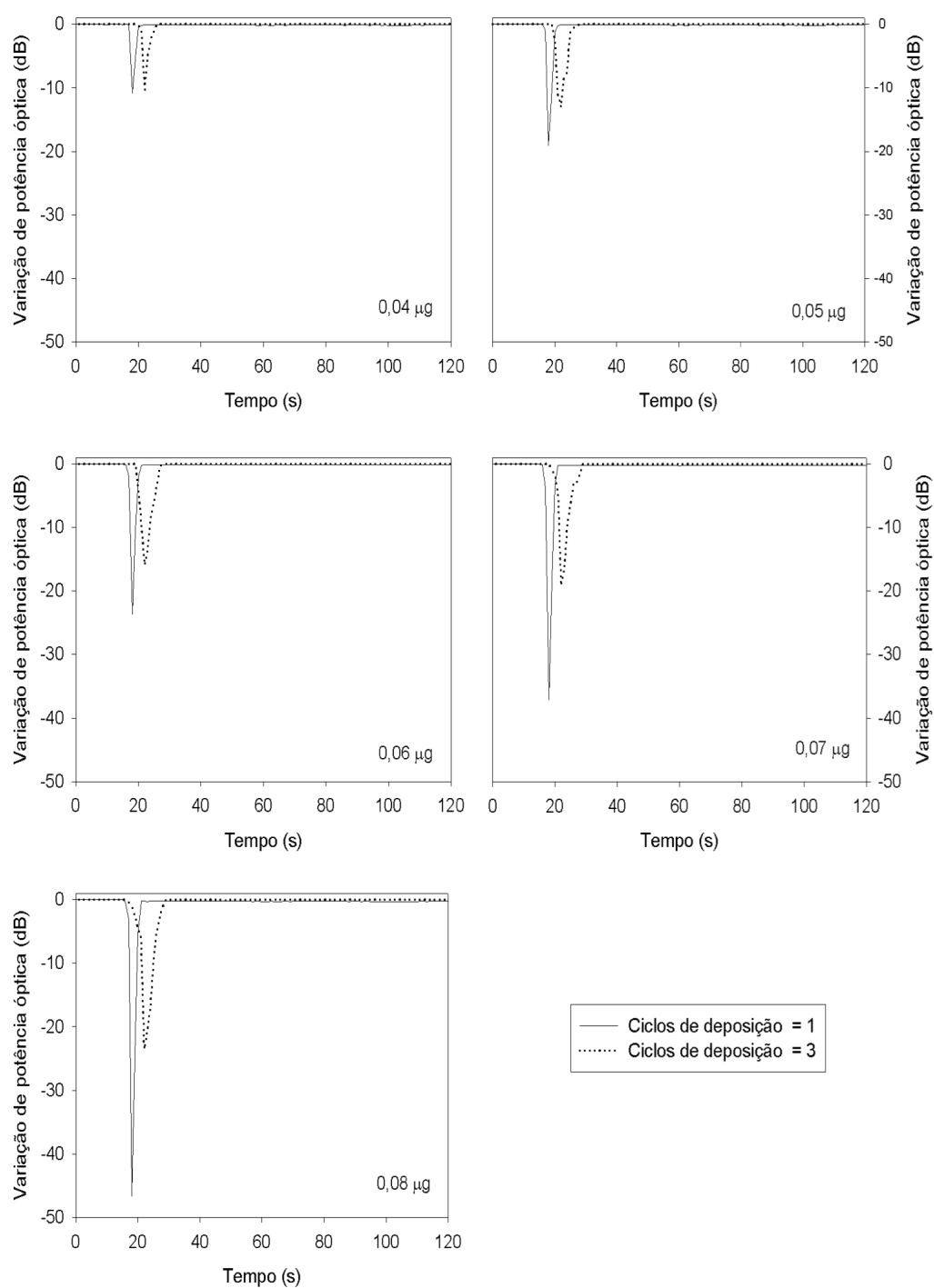


Figura 2.20 - Resposta do sensor para diferentes quantidades injectadas de tolueno numa gama entre 0,04 e 0,08 μg , usando uma OF revestida com 1 e 3 ciclos de deposição de material polimérico.

Pela observação dos vários gráficos da Figura 2.20 é possível verificar que a amplitude do sinal analítico é consideravelmente maior, pelo que analiticamente mais vantajoso, para

um sistema constituído por uma OF revestida com um filme de material polimérico de menor espessura (2 nm).

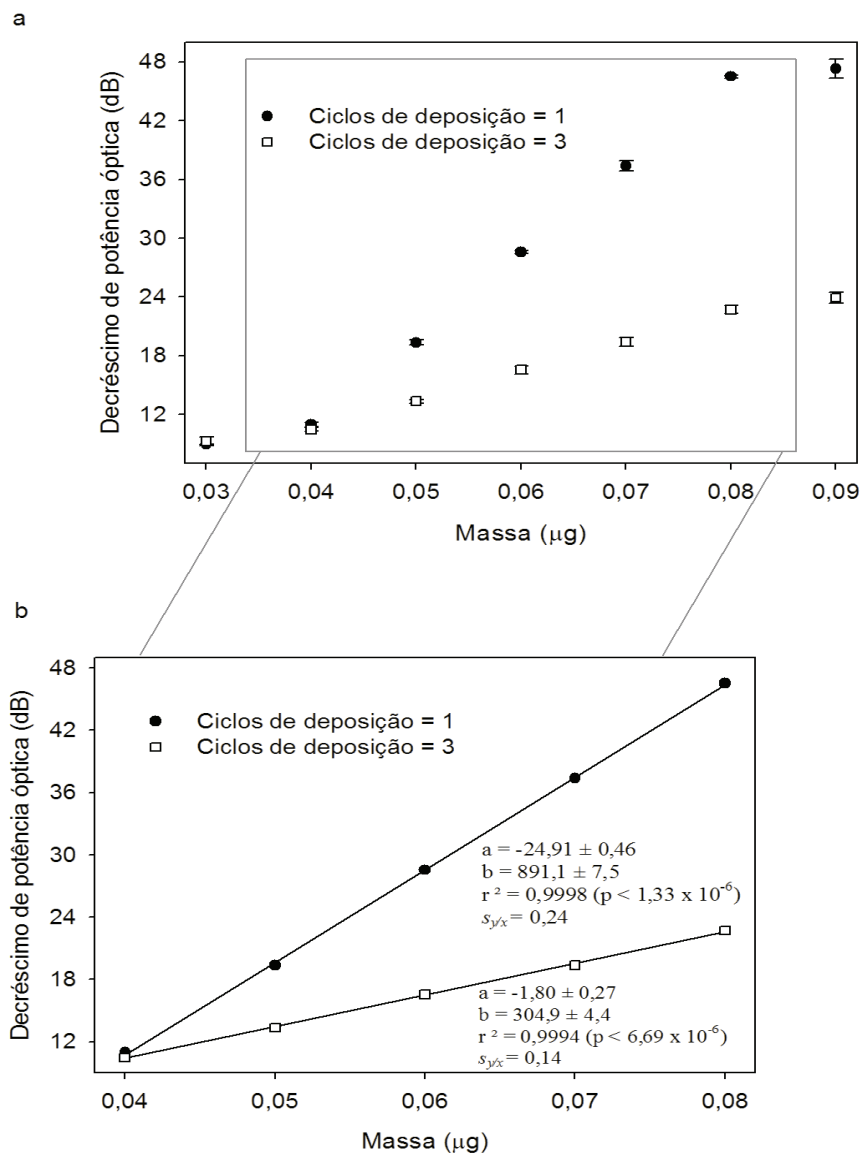


Figura 2.21 - Resposta do sensor para quantidades diferentes de tolueno usando uma OF revestida com um filme de polímero efectuando 1 e 3 ciclos de deposição; a - média e desvio padrão obtidos para 5 ensaios para cada quantidade (numa gama entre 0,03 e 0,09 μg) de tolueno testada; b - zona linear da resposta do sensor para quantidades diferentes de tolueno (numa gama entre 0,04 e 0,08 μg).

O sistema analítico constituído por uma OF revestida com um filme de polímero efectuando apenas 1 ciclo de deposição, apresenta uma sensibilidade analítica mais elevada ($891 \text{ dB } \mu\text{g}^{-1}$), bem como um limite de detecção mais baixo ($0,8 \text{ ng}$) comparativamente ao

sistema analítico constituído por um filme de polímero efectuando 3 ciclos de deposição (sensibilidade e limite de detecção de $\sim 305 \text{ dB } \mu\text{g}^{-1}$ e $1,4 \text{ ng}$, respectivamente). Tal como já referido anteriormente, os cálculos dos limites de detecção assumem que o modelo linear é válido para além da região linear demarcada. Também neste caso tal hipótese não é verdadeira e os valores dos limites de detecção servem apenas para estabelecer termos comparativos entre o efeito de 1 e 3 ciclos de deposição.

O sistema analítico constituído por uma OF com um filme de polímero de aproximadamente 2 nm (obtido com 1 ciclo de deposição) apresenta um tempo de resposta mais rápido (a diminuição do sinal óptico ocorre após 18 segundos da injeção de tolueno) relativamente ao tempo de resposta obtido para um sistema com um filme de 8 nm de espessura (a diminuição do sinal óptico ocorre após 22 segundos da injeção de tolueno). Em resumo os resultados obtidos sugerem que a utilização de filmes poliméricos extremamente finos de aproximadamente 2 nm , permite melhorias significativas no desempenho analítico do sensor de OF. Neste estudo não foram testados revestimentos com espessura inferior a 2 nm , considerando-se este valor como mínimo em termos de espessura do filme de revestimento, uma vez que a obtenção de filmes mais finos é um processo mais complexo, sendo a determinação da espessura final tecnicamente mais difícil e menos rigorosa.

2.2.4.6 Efeito da temperatura de cura do filme de polímero

Após a deposição do material polimérico pela técnica de pulverização, a OF foi colocada a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e a $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para a fase de cura do filme de revestimento. A superfície da OF obtida nestas experiências foi caracterizada por SEM (Figura 2.22) e termogravimetria (TG). Nas imagens de SEM mostradas na Figura 2.22a obtidas para um filme de polímero curado a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ é possível verificar que a superfície do filme é muito irregular e não uniforme. Tal como verificado anteriormente este tipo de filme, cuja cura é inexistente ou é efectuada a temperaturas relativamente baixas, apresenta uma estrutura pouco uniforme. Para além disso estes filmes apresentam maior susceptibilidade a contaminações tal como sugere a observação da Figura 2.22a.

Por outro lado, as imagens de SEM revelam que temperaturas mais elevadas ($140 \text{ }^{\circ}\text{C}$) relativamente à cura do filme de polímero, também não produzem uma superfície com

morfologia adequada para utilização em sensores de OF, especialmente em termos de uniformidade tal como se mostra na Figura 2.22c. O cordão óptico apresentou danos estruturais devido à exposição a temperaturas de 140 °C durante 24 horas, que podem diminuir a resistência do cordão, bem como causar perdas de luz por dispersão do feixe luminoso. O filme mais homogéneo foi obtido a uma temperatura de cura de 70 °C (Figura 2.22b).

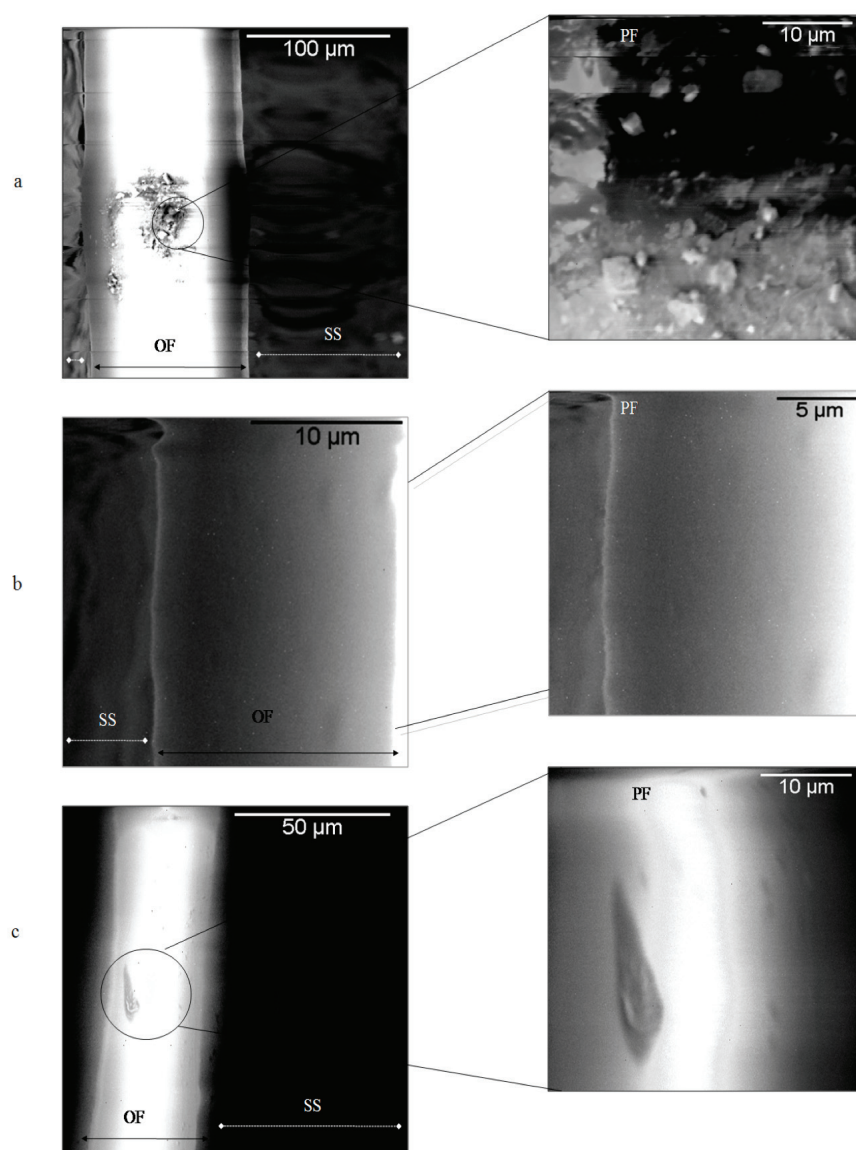


Figura 2.22 - Imagens de SEM da superfície da OF revestida com um filme de polímero curado às seguintes temperaturas: 25 °C (a), 70 °C (b) e 140 °C (c); OF - fibra óptica revestida com um filme de PMTFPS, PF - superfície do filme polimérico, SS - plataforma do amostrador do microscópio electrónico.

Comparativamente aos sistemas com filmes poliméricos curados quer a 25 °C quer a 140 °C, este sistema analítico (constituído por uma fibra óptica revestida com polímero curado a 70 °C) apresenta uma sensibilidade analítica mais elevada, bem como um valor de desvio padrão (obtido para 5 ensaios efectuadas para cada quantidade de tolueno analisada) relativamente menor, tal como mostram as Figuras 2.23 e 2.24.

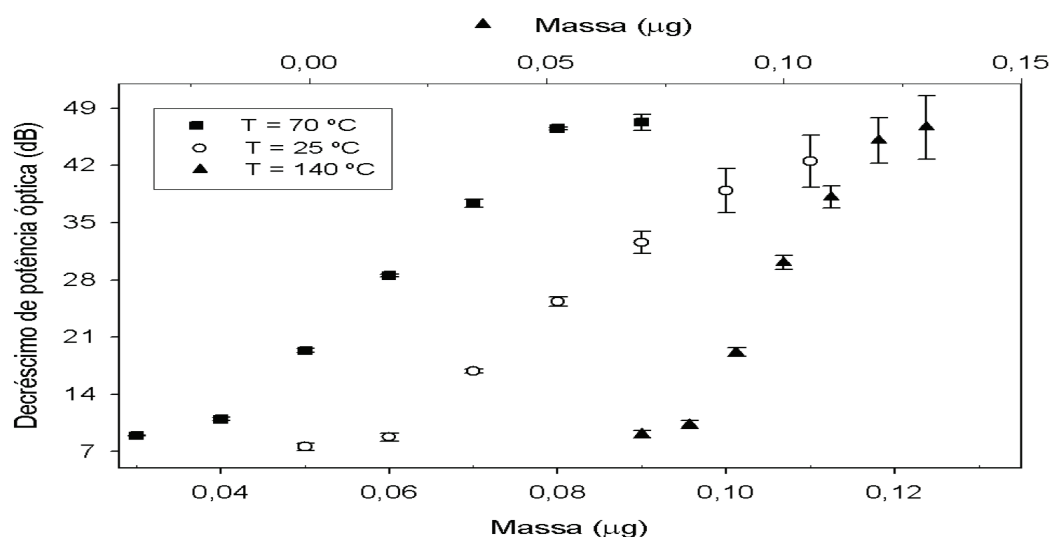


Figura 2.23 - Decréscimo de potência óptica (média e desvio padrão) obtido para 5 ensaios efectuados para cada quantidade de tolueno analisada, usando filmes poliméricos curados a 25 °C, 70 °C e 140 °C.

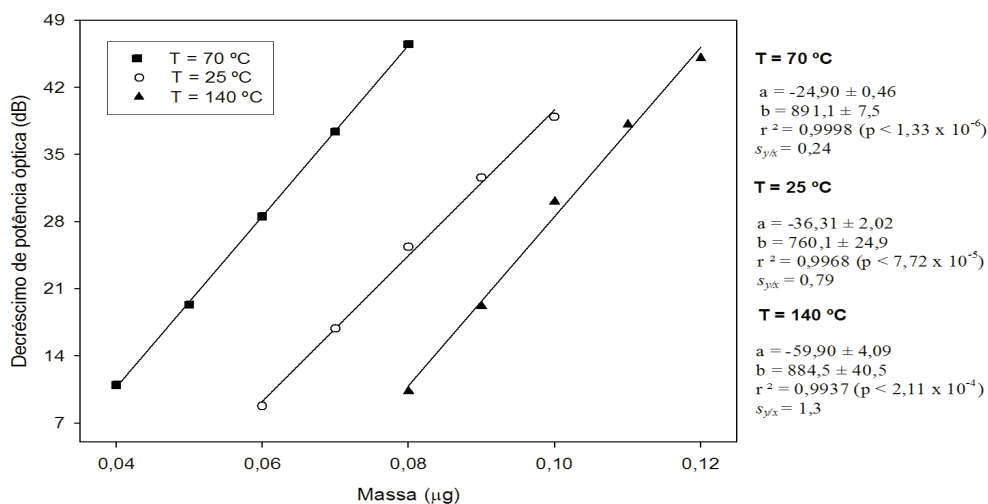


Figura 2.24 - Calibração linear obtida para o tolueno usando filmes poliméricos curados a 25 °C, 70 °C e 140 °C.

O limite de detecção calculado para um sistema constituído por uma OF revestida com um filme de polímero curado a 70 °C foi de $40,3 \pm 1,1 \mu\text{g}$, $59,3 \pm 4,1 \mu\text{g}$ para um filme de polímero curado a 25 °C e $79,4 \pm 5,7 \mu\text{g}$ para um filme de polímero curado a 140 °C. O cálculo do limite de detecção foi efectuado com base no primeiro ponto da recta de calibração, para o qual se estimou o intervalo de confiança 95 % com (n-2) graus de liberdade.

Para avaliar a estabilidade térmica do filme de polímero, foi realizada uma análise termogravimétrica (TG) de fibras ópticas revestidas com PMTFPS, usando um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50. A amostra de aproximadamente 1,5 mg foi submetida a um programa de temperaturas a uma taxa de 3 °C por minuto, sob um caudal de azoto de 20 mL min^{-1} . A análise do branco foi efectuada utilizando uma OF decapada e sem filme polimérico. A Figura 2.25 mostra os resultados de TG obtidos para uma OF com um filme de PMTFPS e para o branco.

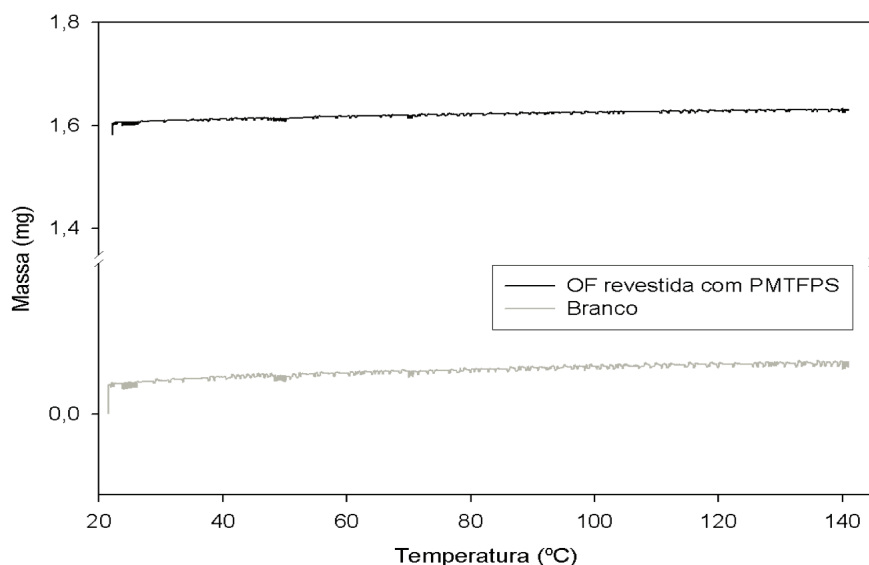


Figura 2.25 - Análise de TG de uma OF revestida com um filme de PMTFPS e do branco (OF sem revestimento polimérico).

O filme de polímero mostra elevada estabilidade térmica, não tendo sido registada qualquer perda de massa significativa em toda a gama de temperaturas usadas para a cura do filme polimérico. No entanto, o valor da temperatura de cura do filme constitui um parâmetro importante relativamente ao desempenho analítico do sensor, tal como se mostra

nas Figuras 2.23 e 2.24 afectando a morfologia, textura e padrão de distribuição do filme na superfície da OF, tal como evidenciam as imagens de SEM da Figura 2.22.

2.2.4.7 Efeito do comprimento da zona sensível da fibra óptica (OF)

A Figura 2.26 composta por vários gráficos resume os resultados dos estudos sobre o comportamento do sensor usando diferentes comprimentos da zona sensível, ou seja a secção de fibra óptica revestida com um filme de PMTFPS.

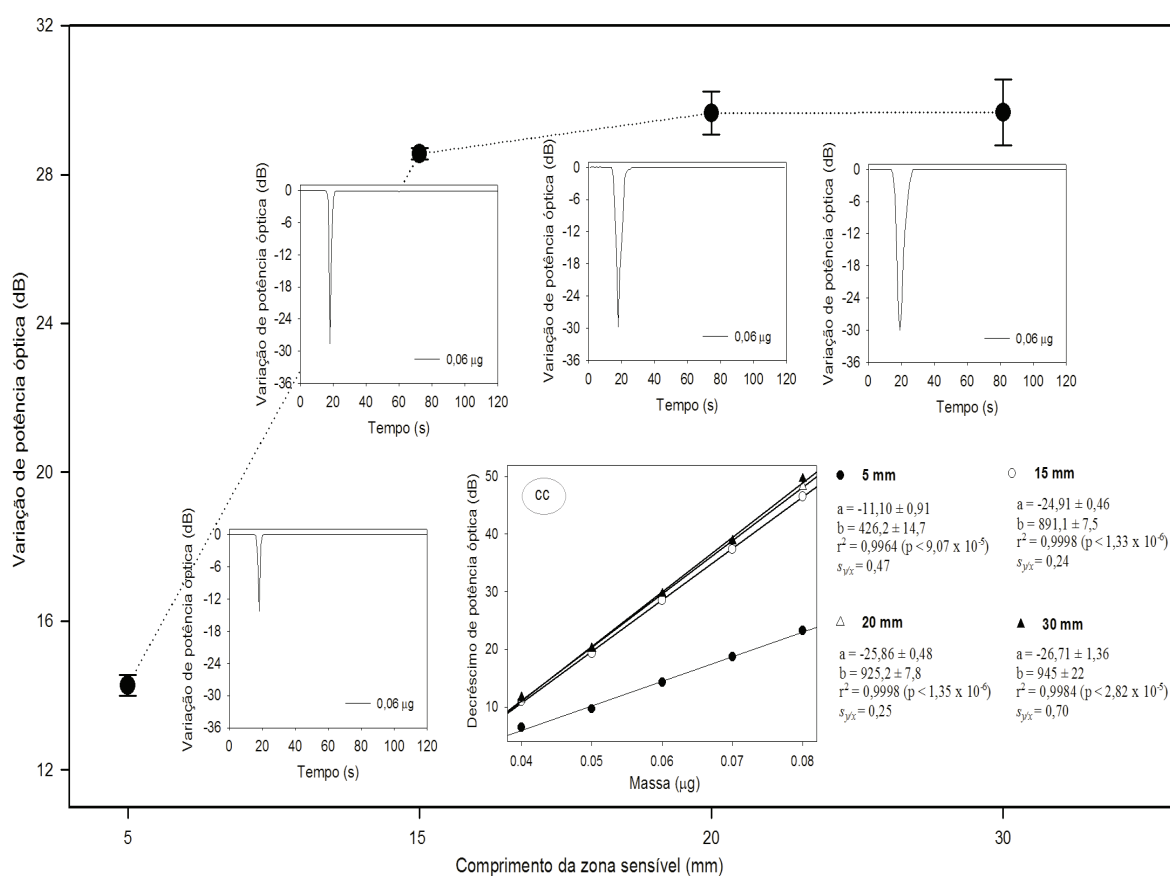


Figura 2.26 - Efeito do comprimento da zona sensível no desempenho analítico do sensor na análise de 0,06 µg de tolueno; CC - gama linear de resposta do sensor.

Os resultados obtidos indicam que o comprimento da zona sensível afecta consideravelmente o desempenho analítico do sensor de OF.

O sinal analítico obtido durante a determinação de 0,06 µg de tolueno é cerca de 2 vezes superior quando o comprimento da zona analítica aumenta de 5 mm para 15 mm,

sendo a variação média de potência óptica obtida para estes dois sistemas de $14,3 \pm 0,3$ e $28,6 \pm 0,2$ dB, respectivamente. A variação média de potência óptica obtida para cinco ensaios na determinação de $0,06 \mu\text{g}$ de tolueno utilizando um sensor com uma zona analítica de 20 mm foi de $29,6 \pm 0,6$ dB e para um sistema OF com uma zona analítica de 30 mm a variação média de potência óptica foi de $29,7 \pm 0,9$ dB. Os resultados obtidos indicam que para comprimentos da zona analítica do sensor de OF superiores a 15 mm a variação de potência óptica aumenta ligeiramente, no entanto verifica-se também um aumento do desvio padrão associado às medições. Para comprimentos da zona analítica superiores a 15 mm é também observado um aumento no tempo de recuperação do sinal, devido ao aumento da extensão (área) da interface gás/filme sensível.

A sensibilidade do sensor aumenta ($426 < 891 < 925 \approx 945 \text{ dB } \mu\text{g}^{-1}$) significativamente com o aumento do comprimento da zona sensível de 5 mm para 15 mm, aumentando mais ligeiramente para um comprimento de 20 mm, e atingindo um *plateau* para comprimentos superiores a 20 mm. A variabilidade dos resultados obtida no extremo inferior em termos de comprimento da zona analítica (5 mm) e no extremo superior (30 mm) é muito elevada, pelo que é recomendável a utilização de sensores com comprimento da zona analítica entre 15 e 20 mm. Para além disso, o posicionamento de fibras ópticas com comprimentos da zona sensível superiores a 20 mm é mais difícil, sendo de igual modo mais complexo o processo de revestimento destas superfícies potenciando-se o risco de imperfeições.

2.2.4.8 Desempenho analítico do sensor para detecção de BTX

O desempenho analítico do sensor de OF foi também avaliado para determinação e quantificação de diferentes compostos aromáticos, nomeadamente benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX). As condições operacionais utilizadas neste estudo foram estabelecidas tendo em conta os resultados anteriormente obtidos: comprimento da zona sensível de 15 mm de comprimento; revestimento com um filme de polímero depositado pela técnica de pulverização (SP) efectuando 1 ciclo de deposição e usando uma solução de revestimento de PMTFPS a 0,01 % em DCM; temperatura de cura do filme polimérico de 70 °C durante 24 horas e introdução numa corrente contínua de azoto durante mais 24 horas para estabilização.

Os resultados apresentados na Figura 2.27 mostram um sistema analítico com elevada sensibilidade e linearidade para monitorização de BTX. O sensor de OF desenvolvido apresenta diferente sensibilidade analítica relativamente aos 3 hidrocarbonetos aromáticos analisados, aumentando na seguinte ordem: benzeno < tolueno < *o*-xileno.

O sinal analítico depende das interacções químicas que podem ocorrer entre o revestimento sensível e as moléculas de analito, modificando o índice de refração do revestimento sensível da OF e consequentemente a potência óptica reflectida. Estas interacções são fortemente afectadas ou condicionadas quer pelas propriedades do analito quer pelas propriedades do revestimento sensível. Neste sentido, as diferentes propriedades do analito, tais como temperatura de ebulição e pressão de vapor, são suficientemente diferentes para explicar as diferentes sensibilidades analíticas observadas na determinação dos 3 compostos aromáticos testados.

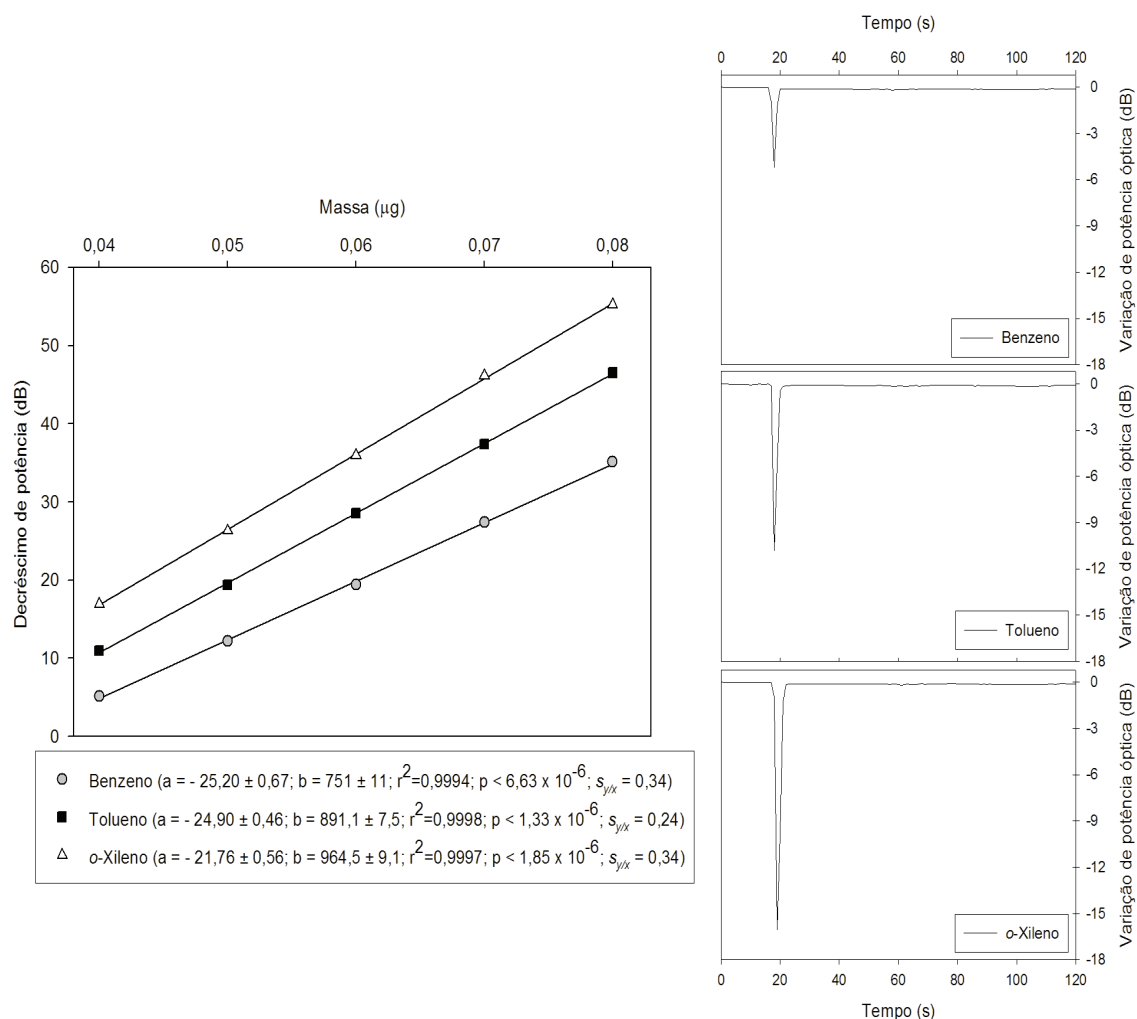


Figura 2.27 - Resposta do sensor para BTX: gráfico do lado esquerdo contém os resultados obtidos para a calibração; gráficos do lado direito contém os perfis da resposta do sensor para injeções de 0,04 µg de BTX.

Tal como se poderá verificar na Figura 2.27, o aumento da sensibilidade do sistema analítico desenvolvido, segue a mesma ordem em termos do aumento da temperatura de ebulição dos analitos em °C (80,1 para o benzeno < 110,6 para o tolueno < 144,4 para o *o*-xileno) e diminuição da pressão de vapor, em mmHg a 25 °C (95,2 para o benzeno > 28,4 para o tolueno > 6,7 para o *o*-xileno), sendo este padrão de resposta concordante com as respostas analíticas obtidas por Silva *et al.* [4] e Abdelmalek *et al.* [6] durante a detecção de diferentes VOCs utilizando sensores de OF com revestimentos poliméricos.

Os valores do limite de detecção obtidos com o dispositivo analítico desenvolvido para determinação de benzeno, tolueno e *o*-xileno foram de $40,4 \pm 1,8$ ng; $40,3 \pm 1,1$ ng e $40,1 \pm 1,2$ ng, respectivamente. Estes valores realçam o elevado potencial do sensor para monitorização de BTX em quantidades muito baixas.

2.3 Avaliação de parâmetros operacionais no desenvolvimento de sensores de fibra óptica (OF) para determinação de compostos orgânicos voláteis (VOCs)

2.3.1 Influência da temperatura da célula de injeção e do caudal do gás de arraste

A resposta do sensor foi avaliada para 5 temperaturas diferentes da célula de injeção: 25 °C; 50 °C, 75 °C, 100 °C e 120 °C. Neste conjunto de experiências foi utilizado um sensor constituído por um acoplador óptico direccionado de 4 canais, com uma OF revestida numa secção de 13 mm com um filme de PMTFPS depositado por imersão, utilizando uma solução de revestimento de PMTFPS a 0,1 % em DCM. Neste estudo foram efectuadas 3 deposições do material polimérico em intervalos de 1 hora, sendo a temperatura de cura do filme de 70 °C e o tempo de estabilização de 24 horas utilizando uma corrente contínua de N₂. As experiências foram efectuadas a um comprimento de onda do laser de 1550 nm.

A Figura 2.28 mostra os resultados obtidos para injeções de 860 µg de tolueno, a cada uma das temperaturas da célula de injeção anteriormente referidas. A diminuição de potência óptica foi consideravelmente mais elevada para aumentos de temperatura da célula de injeção de 25 para 75 °C. A variação de potência óptica reflectida utilizando uma célula de injeção a 75 °C foi de aproximadamente 27 dB, valor significativamente mais elevado relativamente às restantes temperaturas da célula de injeção avaliadas. Adicionalmente, e observando o perfil da resposta do sensor, é possível concluir que a resposta analítica do sensor desenvolvido é relativamente mais rápida e definida a 75 °C (o tempo de resposta para tolueno foi obtido após 15 segundos da injeção do mesmo e o tempo recuperação foi de aproximadamente 7 segundos), do que a temperaturas de 25 e 50 °C.

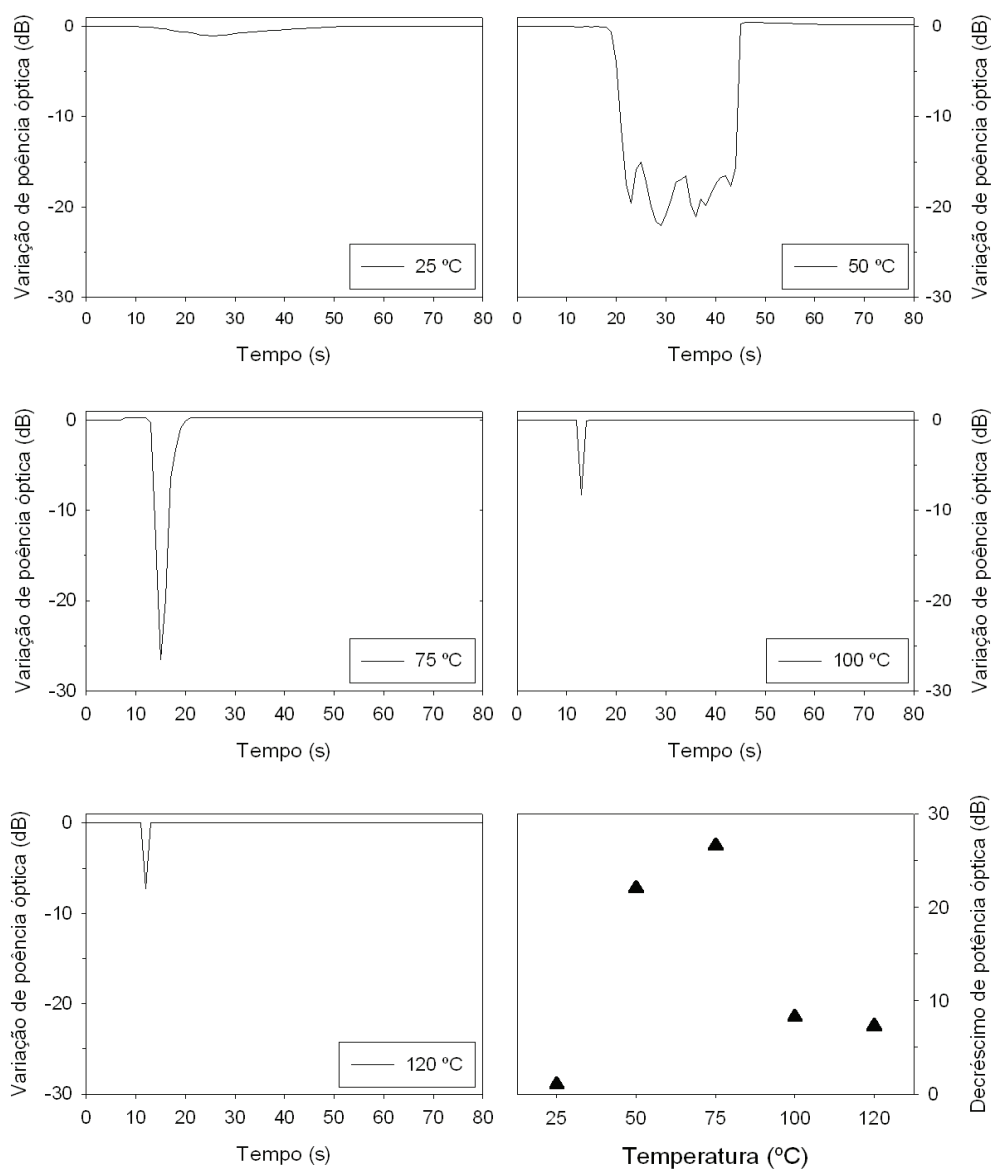


Figura 2.28 - Resposta do sensor após injeção de 860 µg de tolueno a diferentes temperaturas da célula de injeção (25 °C; 50 °C; 75 °C; 100 °C e 120 °C).

Os resultados obtidos evidenciam também que a variação de potência óptica ocorre somente na presença de moléculas de vapor, e temperaturas abaixo de 25 °C não são suficientemente elevadas para vaporizar adequadamente os compostos orgânicos testados. Estes resultados provam a adequabilidade do sensor óptico desenvolvido para a determinação de vapores orgânicos e demonstram também que, o sensor pode ser utilizado para monitorizar VOCs em ambientes confinados, programando a temperatura de injeção em rampas de aquecimento e registrando simultaneamente o valor do decréscimo de potência óptica. Este princípio poderá constituir a base para o desenvolvimento de um

sensor de OF para monitorização de misturas gasosas e determinação da sua composição química em termos de VOCs quer qualitativa quer quantitativamente.

Para temperaturas da célula de injeção superiores a 75 °C, nomeadamente 100 e 120 °C, a resposta analítica (potência óptica reflectida) diminui. Tal poderá dever-se ao facto do aumento da temperatura da célula de injeção promover uma vaporização do analito mais rápida, reduzindo o tempo de contacto e a distribuição do vapor na superfície sensível do sensor.

A Figura 2.29 mostra os resultados obtidos no estudo da resposta do sensor de OF, utilizando diferentes caudais do gás de arraste; 5,0; 7,7; 10,6; 14,8; 18,6; 24,3 e 30,0 mLmin⁻¹, para quantidades de 860 µg de tolueno e de 435 µg de benzeno. A temperatura da célula de injeção foi mantida a 75 °C. Os perfis da variação de potência óptica vs. corrente de azoto, na determinação de tolueno e benzeno apresentam o mesmo padrão: com o aumento do caudal do gás de arraste aumentam até atingirem um máximo e depois diminuem. O tempo de interacção entre o analito e o filme sensível diminui, com o aumento do caudal do gás de arraste, causando o arraste das moléculas de vapor orgânico pela corrente gasosa e observando-se uma diminuição do sinal analítico para caudais elevados de gás de arraste.

Caudais de gás de arraste muito baixos originam pequenos sinais analíticos tal como se mostra na Figura 2.29. Efectivamente, com a diminuição do caudal do gás de arraste, observa-se uma diminuição da altura do pico (diminuição da variação de potência óptica) e um efeito de alargamento do mesmo. Tal poderá dever-se a um arraste das moléculas de vapor da interface fibra/filme polimérico, mais lenta a caudais de gás de arraste mais baixos.

Os resultados obtidos podem ser explicados tendo em conta que o sinal analítico depende da difusão das moléculas de vapor no filme polimérico, modificando as propriedades físicas, nomeadamente o índice de refração do filme e consequentemente a potência óptica reflectida.

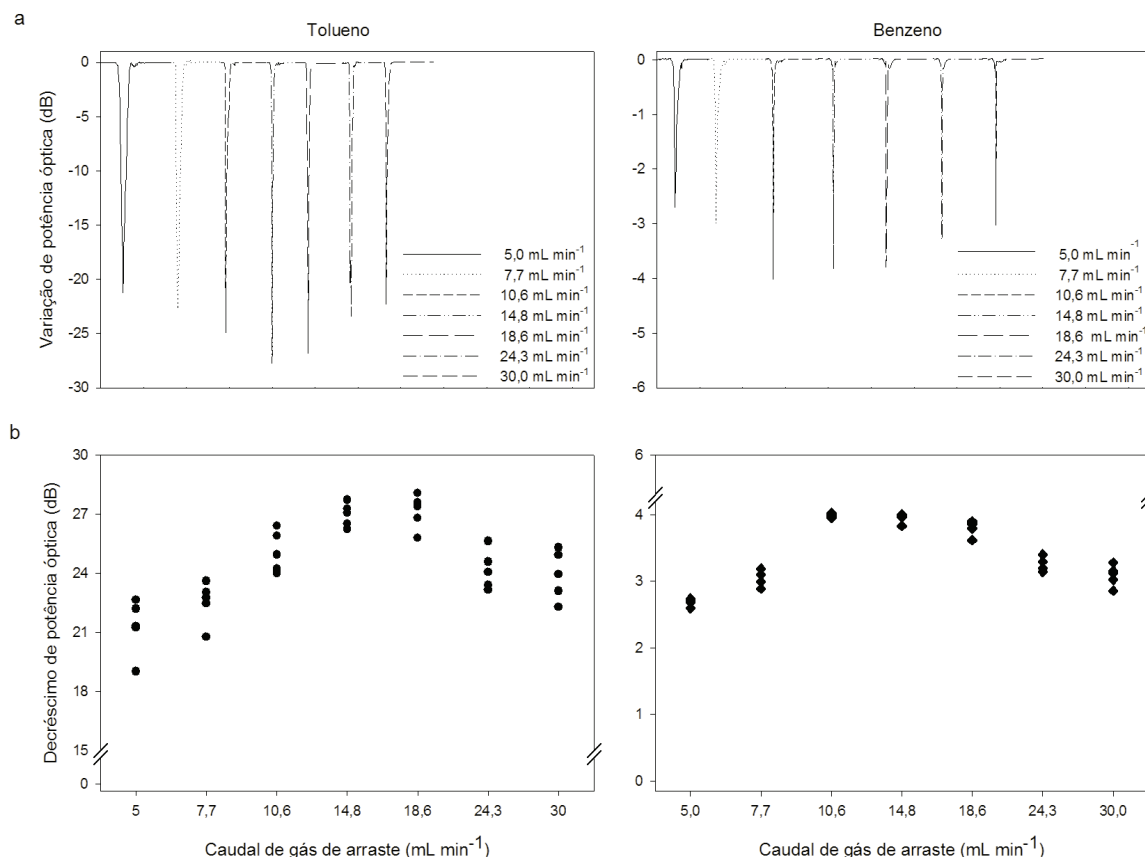


Figura 2.29 - Resposta do sensor após injeções de 860 μg de tolueno e 435 μg de benzeno, a diferentes caudais do gás de arraste; a - exemplo do perfil da resposta do sensor; b - decréscimo de potência óptica obtida para 5 injeções efectuadas a cada caudal do gás de arraste.

Tal como se mostra nos dois gráficos da Figura 2.29b, a variação mais elevada de potência óptica, obtida pela diferença entre o valor da potência óptica antes da injeção e o valor mais baixo obtido depois da injeção de analito, foi obtida para uma gama de caudais de gás de arraste entre 10 e 20 mL min^{-1} . A Figura 2.29b mostra também que o valor máximo de variação de potência óptica foi obtido para um caudal de azoto de 14,8 mL min^{-1} , apresentando também o valor mais baixo do desvio padrão obtido para 5 réplicas efectuadas. Na determinação de tolueno, torna-se portanto, recomendável usar um caudal de gás de arraste de aproximadamente 15 mL min^{-1} como condição operacional analiticamente mais adequada.

Na determinação de benzeno o melhor desempenho analítico do sensor de OF foi obtido para um sistema com uma corrente contínua de azoto entre 10 e 20 mL min^{-1} , tal como verificado anteriormente para a determinação de tolueno a diferentes caudais. Porém,

o sinal analítico mais elevado, para 5 injeções efectuadas em cada caudal testado, foi obtido utilizando um sistema com uma corrente gasosa de $10,6 \text{ mL min}^{-1}$, valor de caudal para o qual também se obteve menor desvio padrão. Neste caso, é aconselhável trabalhar a um caudal de gás de arraste de cerca de 11 mL min^{-1} , que não é substancialmente diferente das condições operacionais mais adequadas, em termos de caudal de gás de arraste, obtidas na determinação de tolueno.

Os resultados obtidos neste conjunto de experiências evidenciam que o controlo da velocidade do gás de arraste e do tempo de contacto entre a fase de vapor orgânico e o filme de polímero (componente sensível do dispositivo óptico), constituem um factor determinante na sensibilidade do sistema analítico.

2.3.2 Efeito do comprimento de onda e frequência de funcionamento do laser no sinal analítico

A resposta analítica do sensor de OF desenvolvido foi monitorizada a dois comprimentos de onda diferentes na região do infravermelho (1310 e 1550 nm), bem como a diferentes frequências de funcionamento do laser. Os comprimentos de onda de 1310 nm e 1550 nm foram seleccionados visando a avaliação do potencial do sensor para multiplexagem em redes de telecomunicações existentes. Este estudo foi realizado utilizando as mesmas condições experimentais descritas no estudo anterior, sendo que neste estudo em particular, a temperatura da célula de injeção foi mantida a 75°C e o caudal do gás de arraste mantido a 15 mL min^{-1} . A Figura 2.30 mostra a resposta do sensor ou a variação de potência óptica para injeções de $430 \mu\text{g}$ de tolueno e $435 \mu\text{g}$ de benzeno aos dois comprimentos de onda diferentes, fixando a frequência de funcionamento do laser em modo contínuo (CW). O aumento do comprimento de onda de 1310 para 1550 nm, causa um aumento na potência óptica reflectida para ambos os compostos orgânicos estudados.

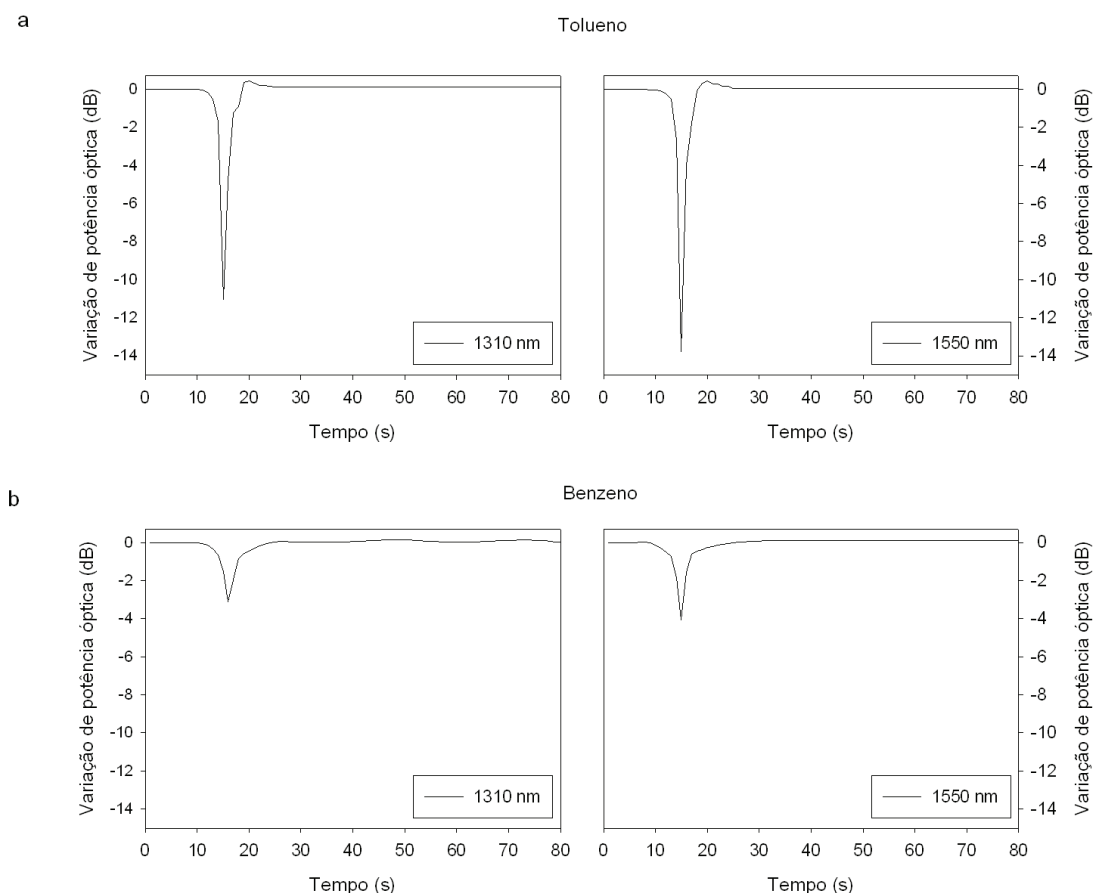


Figura 2.30 - Resposta de sensor para injeções de 430 µg de tolueno (a) e 435 µg de benzene (b) a 1310 e 1550 nm.

Este aumento do sinal analítico com o aumento do comprimento de onda foi também verificado por Bariáin *et al.* [20] durante o estudo da resposta de um sensor de OF para determinação de VOCs a 3 comprimentos de onda diferentes (635, 1310 e 1550 nm), concluindo que um aumento no comprimento de onda causa um aumento no índice de refração do material transdutor, conduzindo assim a um aumento do sinal analítico.

O sinal analítico do sensor desenvolvido foi também avaliado utilizando diferentes frequências de funcionamento do laser, modo contínuo (CW) e modo fixo (270 Hz, 1 KHz e 2 KHz), com o intuito de se obter um sinal analítico o mais estável e elevado possível. No modo contínuo (CW) o feixe de luz é bombeado continuamente, permitindo a emissão de luz de forma contínua. Por outro lado, em modo de frequência fixa é produzido um feixe de luz de intensidade e espaçamento específicos.

Os resultados obtidos neste estudo encontram-se representados na Figura 2.31. Para ambos os hidrocarbonetos aromáticos testados o valor médio de potência óptica reflectida obtido para 5 injeções efectuadas é ligeiramente superior, aproximadamente de 1 dB, utilizando uma frequência contínua relativamente à utilização de qualquer outro modo de frequência do laser. Além disso, o valor do desvio padrão obtido em CW (0,09 e 0,06 dB para o tolueno e benzeno, respectivamente) é menor do que o desvio padrão obtido para as frequências de modo fixo que variam de 0,11 a 0,39 dB para o tolueno e de 0,07 a 0,13 dB para o benzeno. Tais valores de variabilidade associados à utilização deste tipo de frequências, relativamente ao modo de emissão contínuo do feixe de luz, poderá dever-se a instabilidades, tais como, instabilidade de espaçamento do sinal luminoso, instabilidade na energia luminosa e ruído do sinal de base.

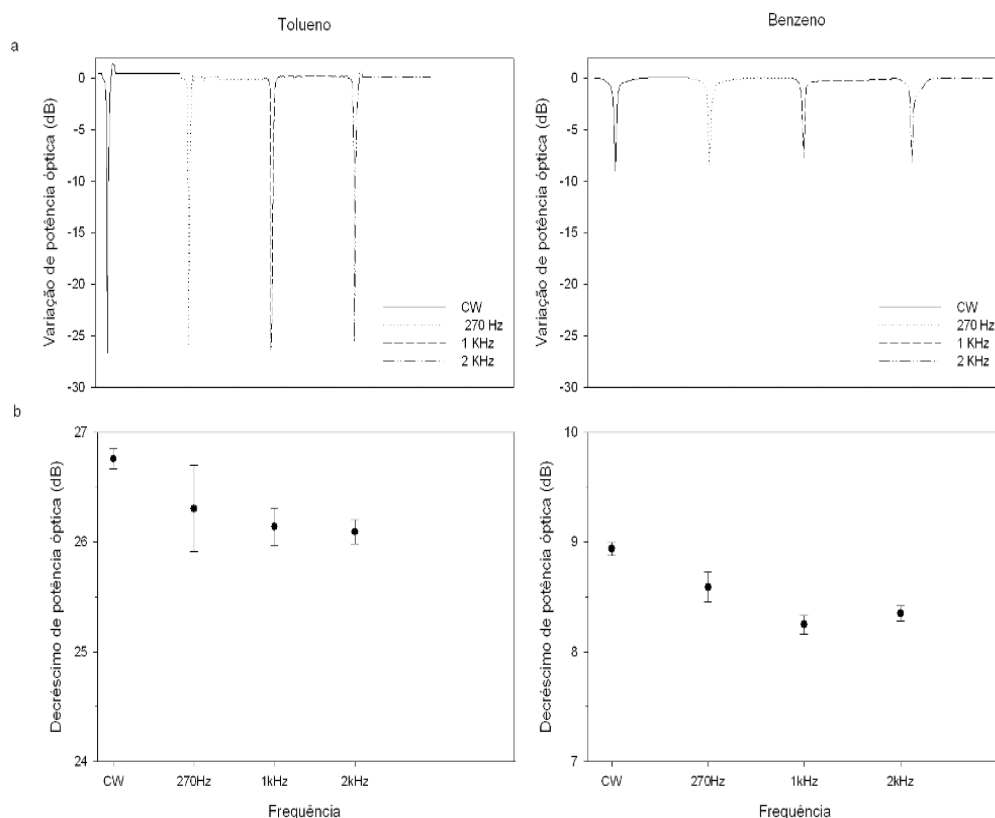


Figura 2.31 - Resposta do sensor para injeções de tolueno (860 μg) e benzeno (870 μg) a diferentes frequências de funcionamento do laser; a - exemplo do perfil de resposta analítica do sensor, b - valor médio e desvio padrão obtidos para o decréscimo de potência óptica, de 5 injeções efectuadas em cada modo de frequência de funcionamento do laser analisados.

Tendo em conta todos os resultados obtidos neste conjunto de experiências, pode concluir-se que o desempenho do sensor de OF desenvolvido foi analiticamente melhor utilizando as seguintes condições operacionais: temperatura da célula de injeção entre 75 °C e 80 °C, caudal do gás de arraste entre 10 e 20 mL min⁻¹, comprimento de onda e frequência de funcionamento do laser de 1550 nm e CW, respectivamente.

2.3.3 Efeito da configuração do tubo analítico e da célula de injeção no desempenho do sensor de fibra óptica (OF)

O desempenho do sensor foi também avaliado em função do tipo de configuração do tubo analítico e da célula de injeção, de forma a se obter um sinal analítico o mais elevado possível. A representação esquemática dos diferentes modelos estruturais desenvolvidos para o tubo analítico e para a célula de injeção encontram-se representados na Figura 2.32. O sinal analítico foi monitorizado utilizando 4 tubos analíticos com diferentes estruturas: um tubo sem estrangulamento (TSE) e 3 tubos com uma zona de estrangulamento (TCE) de 6, 9 e 12 mm (TCE6, TCE9 e TCE12). O comprimento total e diâmetro externo foram os mesmos para os 4 tubos analíticos construídos.

Foram ainda desenvolvidas 4 células de injeção com diferentes estruturas: uma com quebra de bolha (ICQ) e 3 células sem quebra de bolha com 6, 9 e 12 cm de altura (ISQ6, ISQ9 e ISQ12).

Neste estudo foi utilizado um sistema analítico constituído por um acoplador óptico Y direccional com uma OF monomodo 4/125 µm de diâmetro do núcleo e do revestimento, revestida numa secção de 25 mm com um filme de PMTFPS a 0,01 % em DCM depositado por pulverização. Após deposição do filme polimérico a fibra foi curada a 70 °C e inserida numa corrente contínua de azoto (10 mL min⁻¹) durante mais 24 horas para estabilização do filme. As experiências foram realizadas a um comprimento de onda do laser estabelecido a 650 nm.

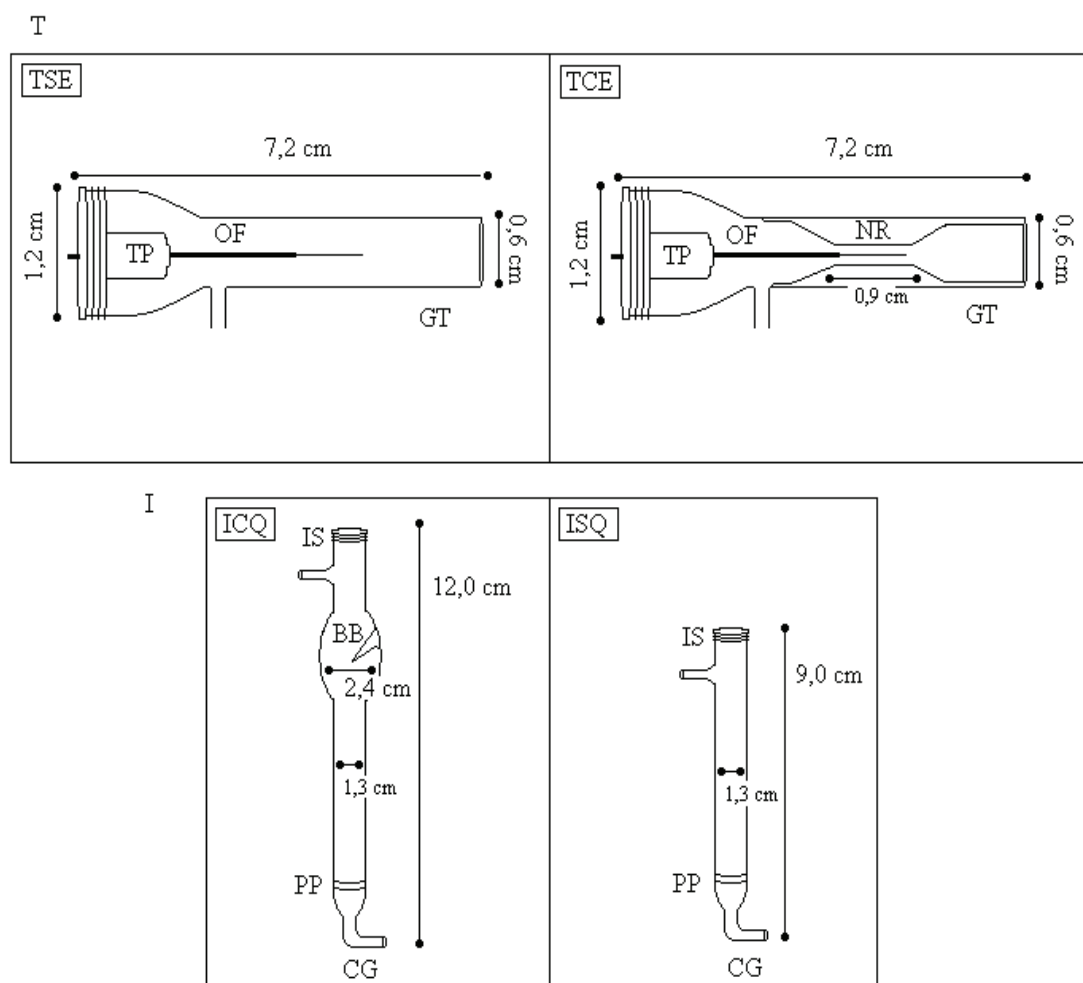


Figura 2.32 - Representação esquemática dos modelos estruturais desenvolvidos para o tubo analítico (T) e para a célula de injeção (I); TSE - tubo analítico sem estrangulamento, TCE - tubo analítico com estrangulamento, ICQ - célula de injeção com quebra de bolha, ISQ - célula de injeção sem quebra de bolha; BB - quebra de bolha, CG - célula de vidro, GT - tubo de vidro, IS - septo de injeção, NR – estrangulamento do tubo analítico, OF - fibra óptica, PP - placa porosa, TP - conector de Teflon.

A Figura 2.33 mostra os resultados obtidos no estudo da influência do tipo de modelo ou configuração estrutural do tubo analítico no desempenho do sensor durante a detecção de benzeno.

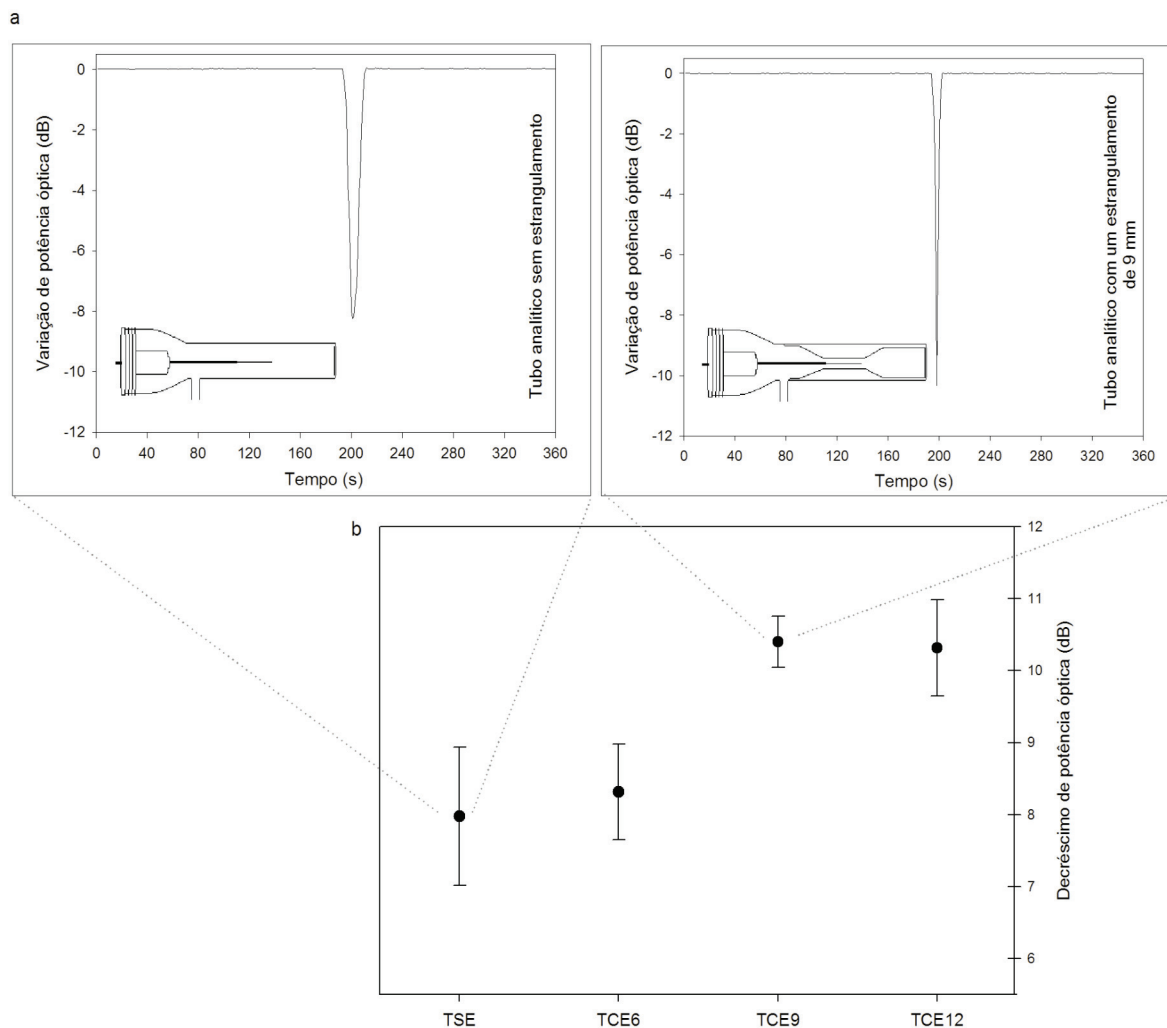


Figura 2.33 - Resposta do sensor obtida durante o estudo da influência da configuração estrutural do tubo analítico (TSE - tubo analítico sem estrangulamento; TCE6, TCE9 e TCE12 - tubo analítico com um estrangulamento de 6, 9 e 12 mm de comprimento, respectivamente), a - perfil da resposta analítica do sensor para TSE e TCE; b - média e desvio padrão do decréscimo de potência óptica obtida para 5 ensaios efectuados para cada tubo analítico testado.

A partir dos resultados mostrados na Figura 2.33b é possível verificar que o valor médio do decréscimo de potência óptica não aumenta significativamente utilizando um tubo analítico com um estrangulamento de 6 mm (TCE6) comparativamente ao valor médio de decréscimo de potência óptica obtido para um tubo sem estrangulamento (TSE). No entanto, o sinal analítico aumenta significativamente utilizando um tubo analítico com estrangulamento de 9 mm (TCE9), atingindo-se um *plateau* para zonas estranguladas com um comprimento superior a 9 mm. Os resultados obtidos neste estudo foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA), usando o programa SigmaStat 3.0 [21]. Aplicou-se

uma ANOVA a uma dimensão com réplicas usando um teste Holm-Sidak, uma vez que a condição de homocedasticidade (teste das medianas de Levene) não era verificada no conjunto dos resultados em análise, com um valor de $p < 0,001$. O teste Holm-Sidak pode ser utilizado quer na comparação entre grupos, quer em comparações com um grupo de controlo, sendo recomendado como primeira linha de análise na maior parte de comparações múltiplas. A ANOVA confirmou a inspecção visual já realizada indicando que existem diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,001$) entre os resultados obtidos usando os diferentes tubos analíticos testados.

Os valores de sinais obtidos utilizando um tubo analítico com um estrangulamento de 9 mm são maiores e mais precisos, relativamente aos valores de sinais obtidos utilizando um tubo analítico sem estrangulamento.

A Figura 2.34 mostra os resultados obtidos no estudo da influência do tipo de estrutura da célula de injeção no desempenho analítico do sensor de OF.

Os resultados obtidos neste estudo foram submetidos a uma ANOVA, tendo-se constatado que neste conjunto de experiências os resultados obtidos também não verificavam a condição de homocedasticidade. O resultado da ANOVA (a uma dimensão com réplicas usando um teste Holm-Sidak) indica que existem diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,001$) entre os resultados obtidos usando as diferentes células de injeção testadas.

Foram observadas melhorias no desempenho analítico do sensor usando células de injeção com estrutura linear e sem quebra de bolha. O sinal analítico mais elevado foi obtido para uma célula de injeção com 9 cm de altura (ISQ9).

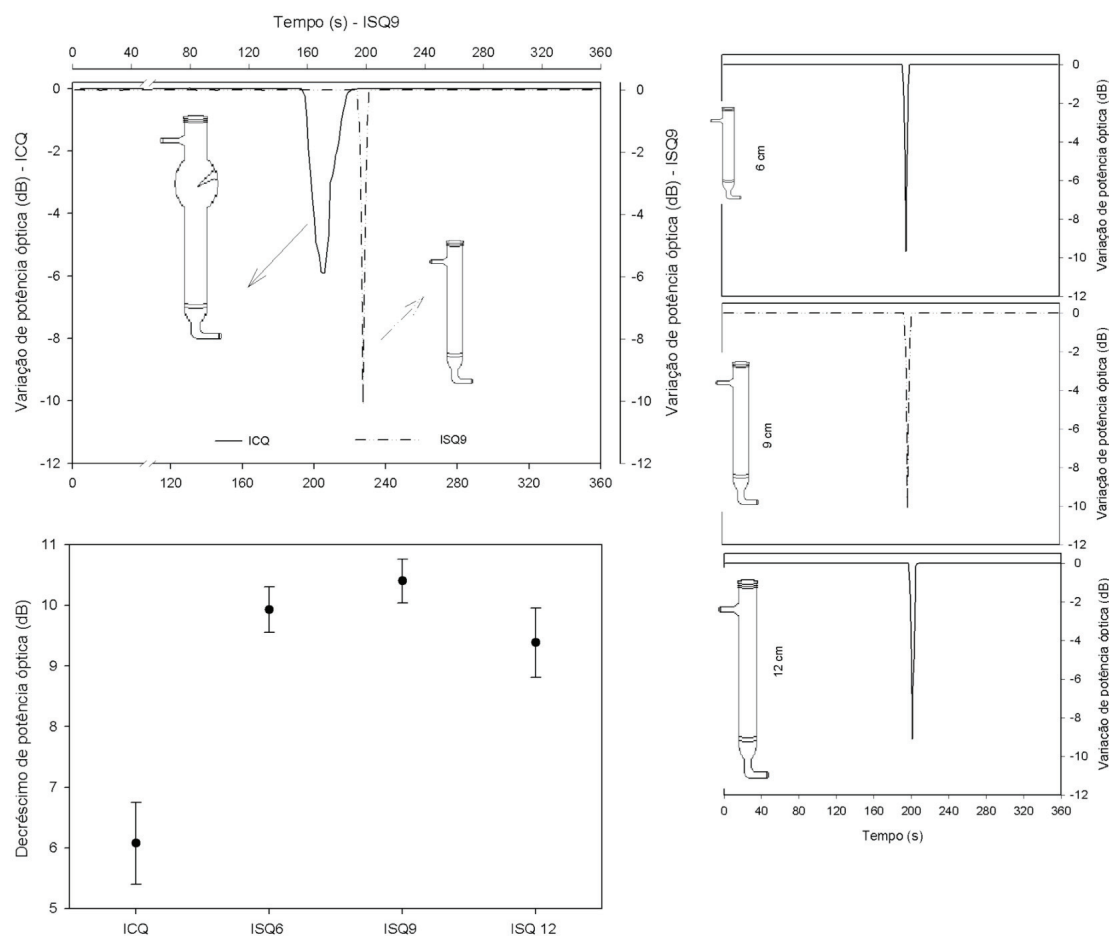


Figura 2.34 - Resposta do sensor obtida durante o estudo da influência da configuração da célula de injeção; ICQ - célula de injeção com quebra de bolha; ISQ6, ISQ9 e ISQ12 - célula de injeção sem quebra de bolha de 6, 9 e 12 cm de altura.

Em resumo e tendo em conta os resultados obtidos neste conjunto de experiências, o desempenho analítico do sensor de OF é consideravelmente superior seleccionando os seguintes parâmetros operacionais: utilização de um tubo analítico com um estrangulamento de 9 mm e célula de injeção de 9 cm altura com uma configuração tubular simples.

2.4 Conclusões

O sistema analítico desenvolvido revelou elevado potencial para monitorização de benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX) com um baixo limite de detecção e um tempo analítico (tempo de resposta e tempo de recuperação) da ordem de alguns segundos.

O desempenho analítico do sensor de OF desenvolvido para monitorização de BTX foi avaliado relativamente a alguns parâmetros inerentes ao filme polimérico nomeadamente, tipo de filme polimérico, concentração da solução de revestimento, técnica de deposição, condições experimentais para estabilização, número de ciclos de deposição, temperatura de cura e comprimento da zona analítica ou sensível. Foram obtidos melhoramentos significativos no desempenho analítico do sensor, utilizando uma OF revestida com um filme de polímero de espessura nanométrica; depositado pela técnica de pulverização, com uma solução de PMTFPS a 0,01 % em DCM, efectuando 1 ciclo de deposição e a cura do filme polimérico a uma temperatura de 70 °C, com uma fase estabilização do filme de 24 horas em corrente de azoto, e usando uma OF com um comprimento entre 15 e 20 mm revestida com material transdutor. O sensor apresentou uma elevada sensibilidade analítica para determinação de BTX, com elevada estabilidade e linearidade do sinal analítico e um limite de detecção na ordem de alguns nanogramas.

Os estudos referentes à avaliação de algumas condições experimentais no desenvolvimento de sensores de OF revelaram que o desempenho analítico do sensor é consideravelmente superior seleccionando os seguintes parâmetros operacionais: temperatura da célula de injeção entre 75 e 80 °C; caudal de gás de arraste entre 10 e 20 mL min⁻¹; comprimento de onda e frequência de funcionamento do laser de 1550 nm e CW, respectivamente; tubo analítico com um estrangulamento de 9 mm e célula de injeção de 9 cm altura com uma estrutura tubular simples.

2.5 Referências

- [1] A. Abdelghani, N. Jaffrezic-Renault, SPR fibre sensor sensitised by fluorosiloxane polymers, *Sensors and Actuators B* **2001**, 74, 117-123.

- [2] M. C. Horrillo, M. J. Fernández, J. L. Fontecha, I. Sayago, M. García, M. Aleixandre, J. P. Santos, L. Arés, J. Gutiérrez, I. Gràcia, C. Cané, Detection of volatile organic compounds using surface acoustic wave sensors with different polymer coatings, *Thin Solid Films* **2004**, 467, 234-238.
- [3] C. Demathieu, M. M. Chehimi, J.-F. Lipskier, Inverse gas chromatographic characterization of functionalized polysiloxanes. Relevance to sensors technology, *Sensors and Actuators B* **2000**, 62, 1-7.
- [4] L. I. B Silva, T. A. P. Rocha-Santos, A. C. Duarte, Development of a fluorosiloxane polymer coated optical fibre sensor for detection of organic volatile compounds *Sensors and Actuators B* **2008**, 132, 280-289.
- [5] A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Veilla, H. Gagnaire, Chemical vapour sensing by surface plasmon resonance optical fibre coated with fluoropolymer, *Analytica Chimica Acta* **1997**, 337, 225-232.
- [6] F. Abdelmalek, J. M. Chevelon, M. Lacroix, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, Optical fibre sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol-gel, *Sensors and Actuators B* **1999**, 56, 234-242.
- [7] A. Abdelghani, S. Hleli, K. Cherif, Optical and electrochemical of self-assembled octadecyltrichlorosilane monolayer on modified silicon electrode, *Materials Letters* **2002**, 56, 1064-1068.
- [8] S. Duo, M. Li, M. Zhu, Y. Zhou, Polydimethylsiloxane/silica hybrid coatings protecting Kapton from atomic oxygen attack, *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *in press*, doi:10.1016/j.matchemphys.2008.07.036.
- [9] P. Favia, G. Caporiccio, R. D'Agostino, Plasma deposition of thin films from a fluorine-containing cyclosiloxane, *Journal of Polymer Science* **1994**, 32, 121-130.
- [10] A. Abdelghani, K. Cherif, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, Impedance spectroscopy on xerogel layer for chemical sensing, *Materials Science and Engineering* **2006**, 26, 542-545.
- [11] P. Liu, J. Song, L. He, X. Liang, H. Ding, Q. Li, Alkoxysilane functionalized polycaprolactone/polysiloxane modified epoxy resin through sol-gel process, *European Polymer Journal* **2008**, 44, 940-951.

- [12] Z. Ge, X. Zhang, J. Dai, Synthesis and characterization of a new fluorinated polyether glycol prepared by radical grafting of hexafluoropropylene onto polytetramethylene glycol, *European Polymer Journal* **2006**, 42, 395-401.
- [13] IUPAC, Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities, *Pure and Applied chemistry* **1995**, 67, 1699-1723.
- [14] F. L. Ribeiro, M. C. Ferreira, S. C. Morano, L. R. Silva, R. P. Schneider, Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados, *Química Nova* **2008**, 31, 164-172.
- [15] J. C. Miller, J. N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood and Prentice Hall, 3rd Ed., New York, **1993**.
- [16] Teresa A. P. da Rocha Santos, *Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em cristais piezoelétricos de quartzo para determinação de compostos de enxofre e nitroaromáticos em gás de aterros sanitários*, Tese de Doutorado, Departamento de Química da Universidade de Aveiro, **1999**.
- [17] C. Elosua, C. Barriain, I. R. Matias, A. Rodriguez, E. Colacio, A. Salinas-Castillo, A. Segura-Carretero, A. Fernandez-Gutiérrez, Pyridine vapors detection by na optical fibre sensor, *Sensors* **2008**, 8, 847-859.
- [18] Maria A. Lopes da Fonseca, *Estudo de defeitos em estruturas quânticas de silício e germânio*, Tese de Doutorado, Departamento de Física da Universidade de Aveiro, **2007**.
- [19] Sérgio M. S. Pereira, *Estudo de propriedades estruturais e ópticas de multicamadas epitaxiais emissoras de luz baseadas em InGaN/GaN*, Tese de Doutorado, Departamento de Física da Universidade de Aveiro, **2005**.
- [20] C. Barriain, I. Matías, I. Romeo, J. Garrido, M. Laguna, Behavioral experimental studies of a novel vapochromic material towards development of optical fibre organic compounds sensor, *Sensors and Actuators B* **2001**, 76, 25-31.
- [21] SigmaStat 3.0 (Statistic Software for Windows), Jandel Scientific, Erkrath, Germany, **1994**.

3. Aplicações da tecnologia de fibra óptica (OF) na determinação de compostos orgânicos voláteis (VOCs)

3.1 Introdução

A concentração de compostos orgânicos voláteis (VOCs), tais como o benzeno, o tolueno, o xileno, o clorofórmio, o tetracloreto de carbono, o metanol, o butanol, o ciclohexanol, o isobutil álcool, o isoamil álcool, entre outros, é frequentemente mais elevada, em ambientes confinados, comparativamente à concentração estimada para estes compostos em ambientes não confinados [1]. A exposição humana a este tipo de compostos ocorre em função do tempo e da concentração de exposição, sendo que os sintomas de sobre exposição incluem fadiga, dor de cabeça, lacrimação, náusea, vertigem, irritação da pele e dos olhos e dano do sistema nervoso central. É importante salientar que a exposição a estas substâncias mesmo a baixas concentrações constitui um factor de risco para a saúde pública, com efeitos adversos na saúde humana a curto ou a longo prazo, devido ao elevado potencial cancerígeno de algumas destas substâncias. Nos últimos anos a utilização destes compostos, especialmente a utilização de benzeno, tem sido reduzida como consequência de uma maior consciencialização dos efeitos prejudiciais provenientes do uso e manuseamento destes compostos. Actualmente, as fontes potencialmente perigosas de exposição a benzeno são limitadas a alguns usos industriais, aos vapores de gasolina e ao fumo do tabaco [2].

Em ambientes industriais, os níveis de concentração de VOCs podem resultar não só das actividades industriais mas também do ar exterior (como poluição de veículos) e dos materiais utilizados nas instalações como produtos de limpeza, pinturas e vernizes. Sendo que os locais de trabalho com baixa qualidade de ar podem afectar negativamente a eficiência e produtividade dos trabalhadores.

As indústrias cujos interesses operacionais envolvam uma ampla utilização de compostos orgânicos voláteis (VOCs) podem prevenir a emissão deste tipo de compostos para o ambiente através de sistemas de controlo adequados. No entanto é praticamente impossível a total restrição destas emissões quer para a atmosfera, quer para o espaço interior da própria indústria, colocando em risco a saúde dos funcionários neste tipo de local de trabalho.

Pelo que, a monitorização da concentração de VOCs, especialmente em locais de trabalho ou em áreas confinadas, é extremamente importante para assegurar uma qualidade do ar a níveis aceitáveis. Adicionalmente a obtenção de dados precisos, *in situ* e em tempo

real, da concentração deste tipo de compostos, constitui um assunto de extrema relevância em ciências ambientais e na tecnologia de desenvolvimento de sensores.

Os analisadores baseados na detecção por fibra óptica (OF) para monitorização ambiental têm ganho popularidade nos últimos anos devido a apresentarem vantagens analíticas notáveis, conforme já evidenciado ao longo dos capítulos anteriores desta dissertação.

Dos analisadores de OF já desenvolvidos para a análise de VOCs, nomeadamente de hidrocarbonetos aromáticos e álcoois, salienta-se o sensor de OF desenvolvido por Elosúa *et al.* [3] para detecção de álcoois à escala laboratorial e o sensor desenvolvido por Mitsushio *et al.* [4] baseado em fenómenos de ressonância de plasma de superfície (SPR), para a análise quantitativa de diferentes álcoois. Relativamente à monitorização de aromáticos por OF, salienta-se o sensor desenvolvido por Abdelmalek *et al.* [5] baseado em revestimentos poliméricos, os sensores de SPR desenvolvidos por Abdelghani *et al.* [6, 7] e o sistema de OF portátil baseado em absorventes de silicato desenvolvido por Ueno *et al.* [8]. Bruckner e Synovec [9] desenvolveram também um sensor baseado numa coluna cromatográfica com um sistema OF integrado para separação e detecção de metano, benzeno, butanona e clorobenzeno em 6 minutos. O dispositivo desenvolvido combina os princípios de separação por cromatografia e detecção por OF; porém não foi obtida uma separação efectiva dos compostos testados nem foi efectuado qualquer desenvolvimento adicional ou aplicação prática desta metodologia a amostras reais ou à monitorização efectiva de compostos voláteis em ambientes confinados.

Neste capítulo são apresentados diferentes sensores de OF para aplicação à monitorização de VOCs.

A sequência de apresentação dos diferentes dispositivos analíticos desenvolvidos reflecte uma evolução ou aperfeiçoamento dos sistemas de OF. O primeiro sistema é um sensor de OF, revestido com um filme de um poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] para determinação de VOCs (ponto 3.2). O segundo dispositivo analítico desenvolvido consiste num sensor baseado no revestimento de uma secção OF de 15 mm com material polimérico, nomeadamente com filme de polidimetilsiloxano (PDMS), para determinação de hidrocarbonetos aromáticos, alcanos, hidrocarbonetos clorados e álcoois (ponto 3.3). Este sensor apresenta algumas vantagens relativamente ao primeiro sensor, sobretudo em termos de sensibilidade do sinal. O terceiro dispositivo desenvolvido consiste num sensor

de OF para especificação de benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX) a operar a 650 nm (ponto 3.4). O desempenho analítico do sensor foi comparado com um método clássico para a especificação de BTX, nomeadamente de cromatografia de gás acoplada a um detector de ionização de chama (GC-FID). Além disso, o sensor desenvolvido apresenta uma completa adequabilidade para se aplicar na análise de BTX em amostras reais de ambientes industriais.

Este capítulo reporta também o desenvolvimento de um sensor de OF para monitorização *in locu* em ambientes industriais confinados de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno (ponto 3.5). O sensor desenvolvido apresenta também uma estrutura bastante compacta e portátil, com capacidade para transmissão de dados por redes sem fios.

Por fim é descrito o desenvolvimento de um detector de fibra óptica acoplado a um cromatógrafo de gás para determinação de álcoois (ponto 3.6.1) e hidrocarbonetos aromáticos (ponto 3.6.2), tendo também por objectivo a aplicação desta nova metodologia à análise de amostras de ar de ambientes industriais. Uma das principais componentes deste detector consiste numa fibra óptica revestida com um nanofilme de material polimérico.

3.2 Sensor de fibra óptica (OF) revestido com um filme de poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] (PMTFPS)

3.2.1 Montagem experimental e detalhes analíticos do sensor de OF

Na Figura 3.1 encontra-se representada esquematicamente a montagem experimental utilizada no desenvolvimento do sensor de OF para determinação de VOCs.

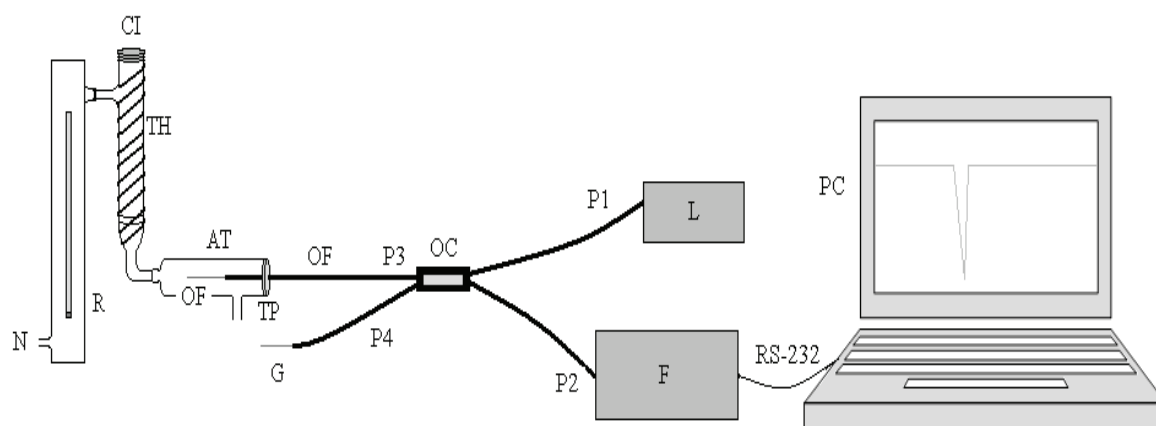


Figura 3.1 - Representação esquemática da montagem experimental desenvolvida para determinação de VOCs por OF; AT - tubo de analítico, F – fotodiodo, G - *index matching gel*, IC - célula de injeção, L – laser, N - azoto, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, P1, P2, P3 e P4 - Porta 1, Porta 2, Porta 3 e Porta 4, PC – computador para aquisição e processamento dos resultados, R – rotâmetro, TH - fita de aquecimento, TP - conector de Teflon.

Neste estudo foi utilizado um acoplador óptico direccionado (FUSED-22-1300/1550-9/125-50/50-3A3SXX-3-2) 2x2 (50:50) para comprimentos de onda 1300-1500 nm, com um cordão de 2 metros de comprimento e 3 mm de diâmetro acoplado a conectores numa das extremidades e terminado com uma secção de fibra óptica nua (com revestimento passivo e sem conectores) na outra extremidade (*pigtail*). O acoplador óptico (OC) usado, constituído por fibra óptica (SMF-28) 9/125 μm de diâmetro do núcleo e do revestimento respectivamente, possui conectores angulados FC/PC e Super FC/PC nos terminais de entrada e não possui conectores nos terminais de saída. A OF da Porta 3 (P3) do cordão óptico foi mecanicamente decapada numa secção de alguns milímetros e imersa em DCM (Lab Scan Analytical Sciences) para remover os restos do revestimento passivo. A fibra foi posteriormente observada por microscopia óptica para avaliar a limpeza da superfície e garantir a ausência de micro-partículas que poderão permanecer depois do processo de decapagem. A secção decapada da fibra é cortada num comprimento de 13,0 mm através de uma máquina de corte de alta precisão com um disco de diamante (Clever V6F da Future Instrument). Por fim, foi depositado um filme de polímero na superfície da fibra pela técnica de imersão, tendo sido efectuados 3 processos de deposição do material polimérico em intervalos de 1 hora. Em cada etapa do processo de deposição do filme a

fibra foi colocada a uma temperatura de 70 °C (durante 1 hora). Depois de concluído o processo de deposição, a fibra foi curada à temperatura anterior durante 24 horas. Por fim, a fibra foi inserida num caudal contínuo de azoto para estabilização durante mais 24 horas.

A espessura do filme obtido foi estimada em cerca de 20 nm por espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS).

O polímero, poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] (PMTFPS) com um índice de refração de 1,383 foi dissolvido em DCM a 0,1 %. Todos os VOCs utilizados neste estudo (benzeno, tolueno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, pentano, hexano, ciclohexano, acetato de etilo, butanol, propanol, etanol e metanol) são reagentes com elevado grau de pureza, disponíveis na Sigma-Aldrich.

A fonte óptica, díodo laser ($\lambda = 1550$ nm) da Oz Optics, foi conectada à porta 1 do acoplador direccionado e o fotodetector (fotodíodo), também da Oz Optics, foi conectado à porta 2. A porta 3, revestida com um filme de polímero, foi colocada num tubo de vidro em forma de T de 6,2 cm de comprimento (tubo analítico, AT). A porta 4 foi clivada e introduzida dentro de um tubo de vidro com *index matching liquid*; não ocorrendo reflexão de luz nesta porta. Em todas as experiências, os compostos orgânicos testados foram injectados com uma micro-seringa *gastight* (Hamilton, série 7000) no topo de uma célula de vidro (célula de injeção) mantida a 75-80 °C. Os compostos orgânicos, injectados em fase líquida são vaporizados na célula de injeção (IC) e transportados por um caudal contínuo de N₂ até ao tubo analítico. O caudal de N₂ (N45 da Praxair) foi controlado com um rotâmetro (PMR1-011426) da Sigma, sendo a temperatura na célula de injeção controlada por uma de fita aquecimento (EW-36001-52) da Cole Parmer.

A luz guiada pela porta 3 é reflectida na interface fibra/polímero. A exposição do polímero fluorosiloxano a VOCs no interior do tubo analítico causa uma mudança no respectivo índice de refração conduzindo a uma variação da potência óptica. A intensidade desta variação é medida no detector óptico, constituído por um fotodíodo (F) e transmitida através de uma porta RS-232 para um computador usado para aquisição e tratamento dos resultados.

3.2.2 Resultados e discussão

3.2.2.1 Potencial para calibração linear da resposta do sensor e limites de detecção

A Figura 3.2 mostra os perfis da variação de potência óptica obtidos durante a determinação de diferentes quantidades de benzeno (87, 174, 348, 696, 1392 e 2784 μg) e tolueno (86, 171, 257, 343, 429 e 519 μg).

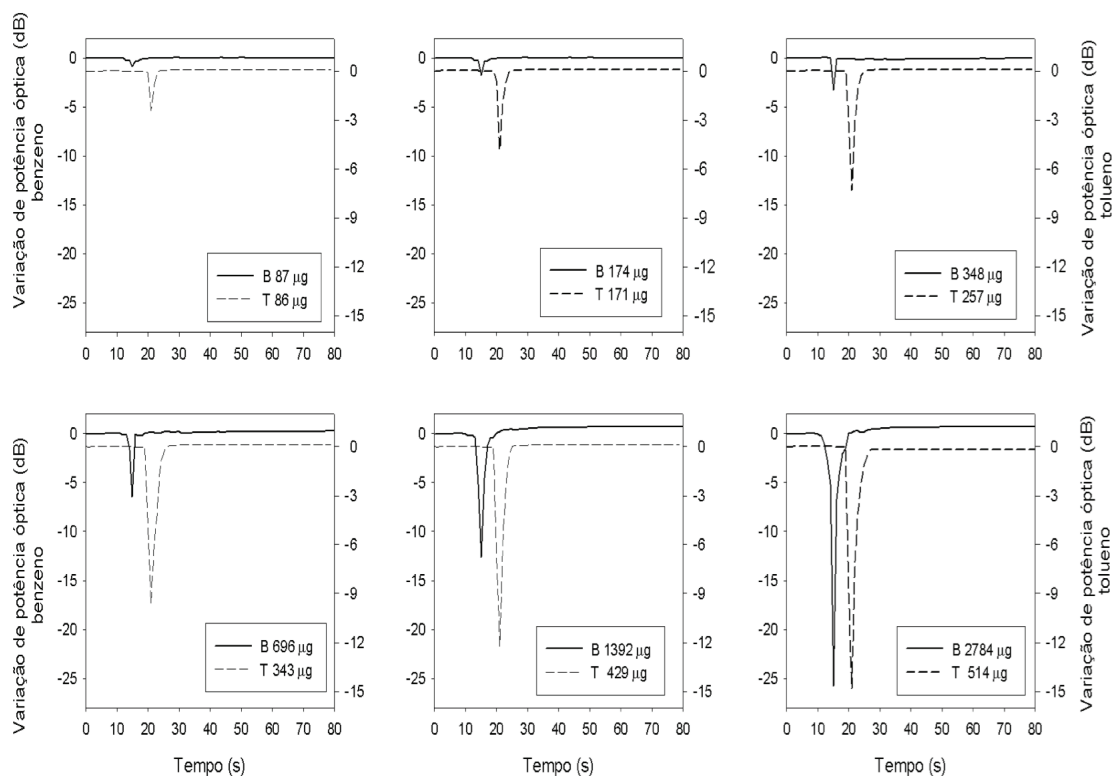


Figura 3.2 - Resposta do sensor para diferentes quantidades de benzeno (B) numa gama entre 87 μg e 2784 μg , e tolueno (T) numa gama entre 86 e 514 μg .

Os tempos de resposta e de recuperação até à linha de base do sinal analítico obtidos para o sensor de OF são da ordem de alguns segundos, o que confere a este sistema analítico elevado potencial para monitorização de VOCs, de forma eficiente e competitiva. Para além do curto tempo analítico o sensor apresenta também elevada capacidade para

detecção de VOCs, o que poderá ser inferido a partir da variação de potência óptica (0,82 dB e 2,42 dB para o benzeno e tolueno, respectivamente) obtida na determinação de 87 µg de benzeno e 86 µg de tolueno.

O aumento proporcional da variação ou decréscimo de potência óptica, com o aumento de diferentes quantidades de benzeno e tolueno, permite avaliar a linearidade da resposta do sensor, tal como se mostra na Figura 3.3.

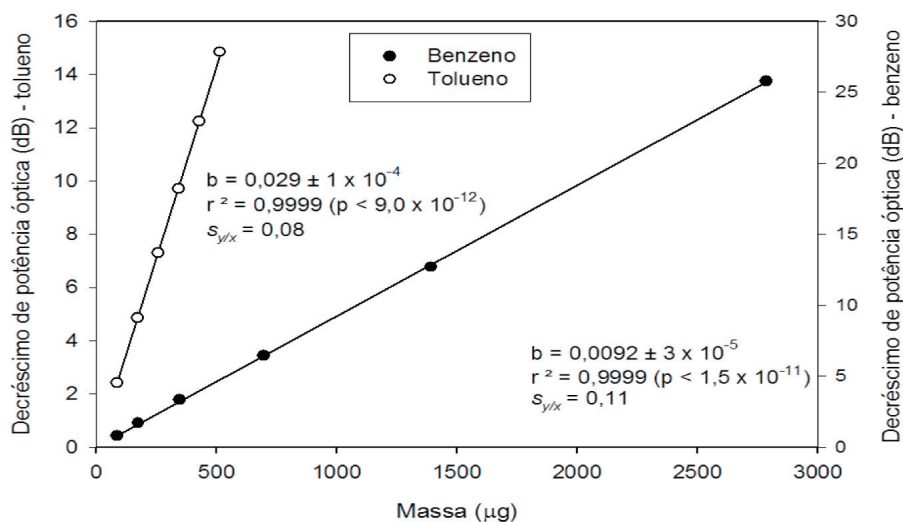


Figura 3.3 - Parâmetros da calibração linear obtidos com sistema analítico desenvolvido para injeções de benzeno e tolueno numa gama entre 87 e 2784 µg e 86 e 514 µg, respectivamente.

As estimativas do valor da ordenada na origem (valor médio \pm desvio padrão), quer na determinação de benzeno ($a = 0,0515 \pm 0,1369$) quer na determinação de tolueno ($a = -0,0983 \pm 0,0837$) não foram consideradas significativamente diferentes de zero ($p = 0,483$ e $p = 0,222$ para o benzeno e o tolueno, respectivamente), tendo sido utilizado o modelo de calibração linear com ordenada na origem igual a zero, ou seja,

$$y = bx$$

para os 2 compostos aromáticos estudados.

Tal como se verifica nas Figuras 3.2 e 3.3 a sensibilidade do sensor para o tolueno é maior do que para o benzeno, o que consequentemente se traduz no maior valor do declive do modelo linear de calibração obtido para o tolueno, de $0,029 \text{ dB } \mu\text{g}^{-1}$, do que para o benzeno, de $0,0092 \text{ dB } \mu\text{g}^{-1}$.

O limite de detecção obtido para o sensor desenvolvido foi de 36,0 µg para a determinação de benzeno e de 8,3 µg para a determinação de tolueno. O cálculo do limite

de detecção foi efectuado considerando 3 vezes o desvio padrão residual da recta de calibração.

Notavelmente, as rectas de calibração obtidas com o sensor desenvolvido, foram repetidas dois meses depois, não se tendo verificado alterações significativas das mesmas, nomeadamente em termos de sensibilidade e limite de detecção.

3.2.2.2 Estimativas da repetitibilidade e da reprodutibilidade

Foram efectuadas 5 injeções sequenciais de 435 μg de benzeno e 430 μg tolueno com o objectivo de testar a repetitibilidade da resposta analítica do sensor. O tempo entre cada injeção foi de aproximadamente 2 minutos. Na Figura 3.4 encontram-se representados os resultados obtidos neste estudo, sugerindo que a resposta analítica do sensor é muito repetitiva, quer na análise de benzeno e quer na análise de tolueno.

Pela análise da Figura 3.4 é possível também verificar que a adsorção e desadsorção de vapor orgânico são completamente reversíveis, uma vez que, quando as moléculas de vapor são removidas da zona da OF revestida com um filme polimérico, o valor da potência óptica iguala o seu valor inicial.

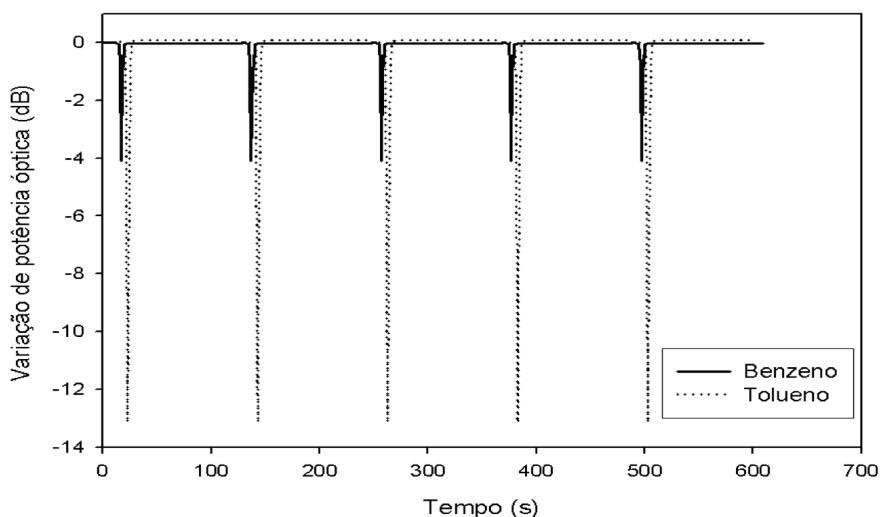


Figura 3.4 - Variação de potência óptica obtida durante uma série de 5 injeções de tolueno (430 μg) e benzeno (435 μg) com um intervalo de aproximadamente 2 minutos entre injeções.

A repetitibilidade e reprodutibilidade da resposta fornecida pelo sistema analítico desenvolvido, foram estimadas através de uma série de experiências em que se injectaram diferentes quantidades de tolueno e benzeno no mesmo sensor, em semanas sucessivas e observando a variação de potência óptica obtida, tal como se mostra na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Variação de potência óptica (ΔdB) obtida em 4 semanas consecutivas, para diferentes quantidades de tolueno e benzeno, com o mesmo sensor.

	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
Tolueno (μg)				
85,74	2,42	2,42	2,43	2,42
171,48	4,86	4,85	4,86	4,86
257,22	7,31	7,30	7,31	7,32
342,97	9,72	9,72	9,72	9,72
428,71	12,23	12,24	12,25	12,23
514,45	14,85	14,85	14,86	14,84
Benzeno (μg)				
87,02	0,82	0,81	0,82	0,83
174,04	1,71	1,72	1,71	1,71
348,08	3,36	3,37	3,35	3,36
696,16	6,45	6,44	6,45	6,43
1392,32	12,70	12,70	12,71	12,70
2784,64	25,80	25,81	25,82	25,80

Os resultados obtidos foram submetidos a uma análise estatística de variância (ANOVA), utilizando o programa SigmaStat 3.0 [11], tendo-se aplicado uma ANOVA a dois factores (semana, concentração) sem réplicas. Os resultados da ANOVA são apresentados na Tabela 3.2. A ANOVA é uma técnica estatística que pode ser utilizada para separar e estimar o grau de contribuição de cada uma das fontes de variação para a variância total dos resultados. Porém a sua aplicação implica a verificação de dois pressupostos: os resultados devem seguir uma distribuição normal e as variâncias devem ser homogêneas (homogeneidade das variâncias). O programa SigmaStat verifica a homogeneidade das variâncias pelo teste das medianas de Levene e a normalidade dos resultados obtidos pelo teste de Kolmogorov-Smirnov.

O teste F é utilizado para comparar as variâncias nas diferentes semanas e concentrações. Se a razão F for aproximadamente 1 conclui-se que não existem diferenças significativas entre os níveis dos factores semana e concentração. O valor de p é a

probabilidade de estar errado quando se conclui que existe uma diferença entre grupos, ou seja a probabilidade de falsamente rejeitar a hipótese do nulo.

Tabela 3.2 - ANOVA dos resultados obtidos na determinação de tolueno e benzeno em 4 semanas consecutivas; DF - graus de liberdade, SS - soma dos quadrados; MS - quadrados médios; F - teste F; p – probabilidade.

Tolueno					
	DF	SS	MS	F	p
Semana	3	0,000246	0,0000819	2,122	0,140
Concentração	5	429,494	85,899	2224714,727	< 0,001
Residual	15	0,000579	0,0000386		
Total	23	429,494	18,674		
Teste de normalidade	Passou (p > 0,050)				
Teste de homogeneidade	Passou (p = 1,000)				
Benzeno					
	DF	SS	MS	F	p
Semana	3	0,000112	0,0000375	0,616	0,615
Concentração	5	1811,689	362,338	5956236,945	< 0,001
Residual	15	0,000913	0,0000608		
Total	23	1811,690	78,769		
Teste de normalidade	Passou (p > 0,050)				
Teste de homogeneidade	Passou (p = 1,000)				

A repetitibilidade r [10] da resposta do sistema analítico foi calculada como sendo de 0,022 dB e 0,017 dB para o benzeno e tolueno, respectivamente através da equação seguinte:

$$r = 1.96 \times \sqrt{2} \times s_w$$

onde s_w é o desvio padrão dos ensaios experimentais realizados (desvio padrão residual ou intra-experimento).

A reprodutibilidade R [10] do sistema, calculada segundo a equação seguinte:

$$R = 1.96 \times \sqrt{2} \times \sqrt{(s_w^2 + s_b^2)}$$

onde s_b é o desvio padrão inter-semana, foi neste caso coincidente com a repetitibilidade, para ambos os compostos testados, uma vez que a variabilidade inter-semana não é significativa ($p = 0,140$ e $p = 0,615$ para o tolueno e benzeno, respectivamente). Tal ausência significativa de variabilidade inter-semana reforça a observação já referida de que as rectas de calibração são estáveis e coincidentes mesmo após dois meses de funcionamento.

3.2.2.3 Avaliação do potencial para determinação de diferentes classes de VOCs

Depois de avaliada a resposta do sensor quanto à linearidade, repetitibilidade e reprodutibilidade do sinal analítico, o sensor foi aplicado à análise de diferentes classes de VOCs. As Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 mostram a resposta do sensor para injeções de hidrocarbonetos clorados (clorofórmio e tetracloreto de carbono na Figura 3.5), hidrocarbonetos alifáticos (pentano, hexano e ciclohexano na Figura 3.6), acetato (acetato de etilo, Figura 3.6) e álcoois (metanol, etanol, propanol e butanol na Figura 3.7).

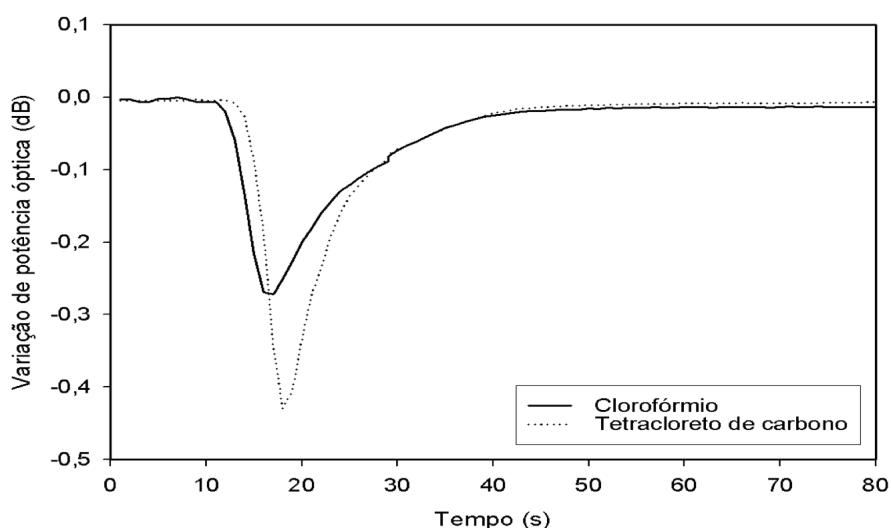


Figura 3.5 - Resposta do sensor de fibra óptica para injeções de hidrocarbonetos clorados, nomeadamente clorofórmio (2972 μg) e tetracloreto de carbono (3178 μg).

Este estudo foi efectuado, mantendo as mesmas condições operacionais utilizadas na análise de benzeno e tolueno.

Neste estudo podem ser observadas algumas diferenças na forma do sinal analítico obtido para os diferentes compostos testados, no entanto estas diferenças não poderão fundamentar uma análise selectiva para este tipo de compostos.

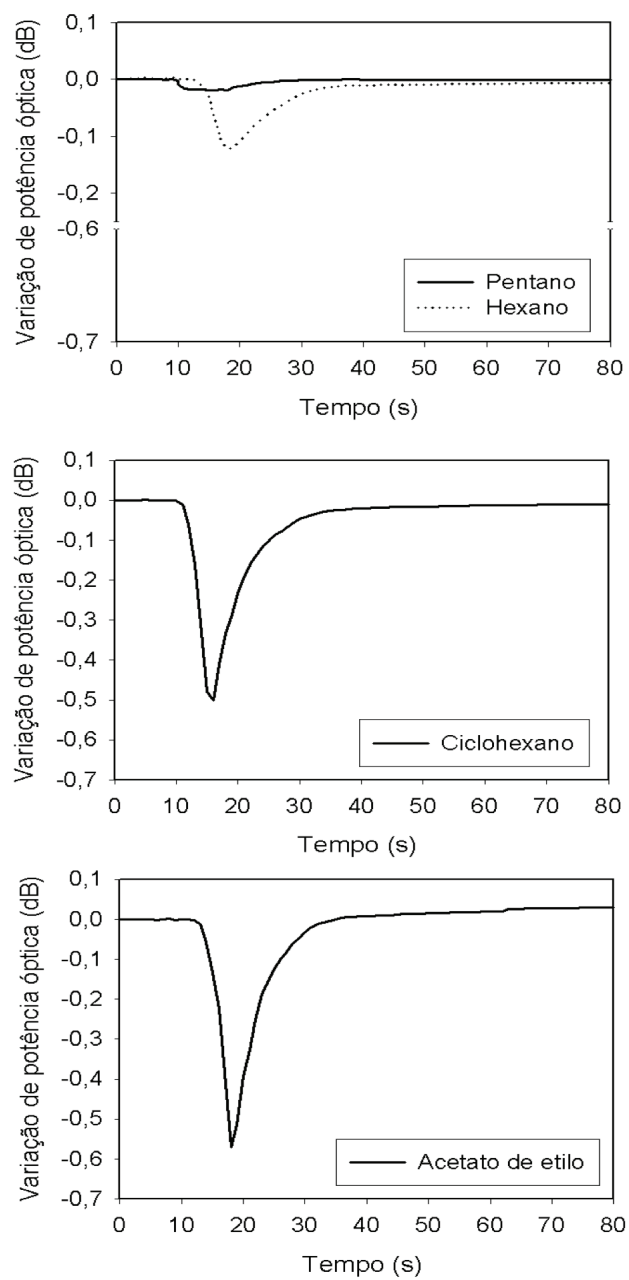


Figura 3.6 - Resposta do sensor de fibra óptica para injeções de 2 classes diferentes de VOCs, nomeadamente alguns hidrocarbonetos alifáticos (3219 μg de pentano, 1260 μg de hexano e 1550 μg de ciclohexano) e um acetato (1802 μg de acetato de etilo).

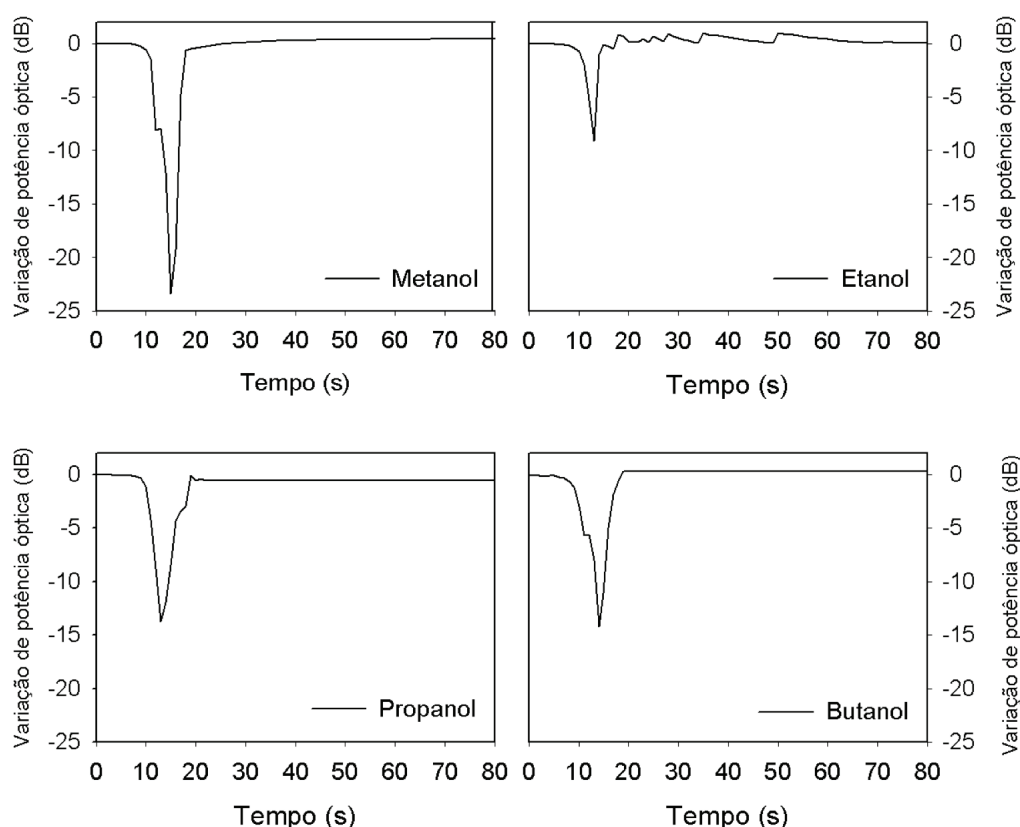


Figura 3.7 - Resposta do sensor de fibra óptica para álcoois, nomeadamente metanol (1580 μg), etanol (1573 μg), propanol (1573 μg) e butanol (1606 μg).

O sensor desenvolvido apresenta elevado potencial analítico para determinação de diferentes classes de VOCs, tal como se pode observar nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7.

Tendo em conta os sinais analíticos apresentados na Figura 3.7, foram obtidas variações de potência óptica que variaram de 9 dB para 1573 μg de etanol até cerca de 24 dB para 1580 μg de metanol, indicativo do elevado potencial do sensor para monitorização de álcoois.

Adicionalmente, não foram também observadas quaisquer variações consideráveis do sinal óptico após dois meses de funcionamento contínuo, revelando uma boa estabilidade analítica do dispositivo desenvolvido mesmo para períodos tão longos como este.

3.3 Sensor de fibra óptica (OF) revestido com um filme de polidimetilsiloxano (PDMS)

3.3.1 Montagem experimental e detalhes analíticos do sensor de OF

A Figura 3.8 mostra uma representação esquemática da montagem experimental utilizada na implementação de um sensor de OF para determinação de VOCs, que é muito semelhante à mostrada na Figura 3.1, exceptuando a construção de uma câmara isotérmica (CI) e a utilização de um tubo analítico com estrangulamento.

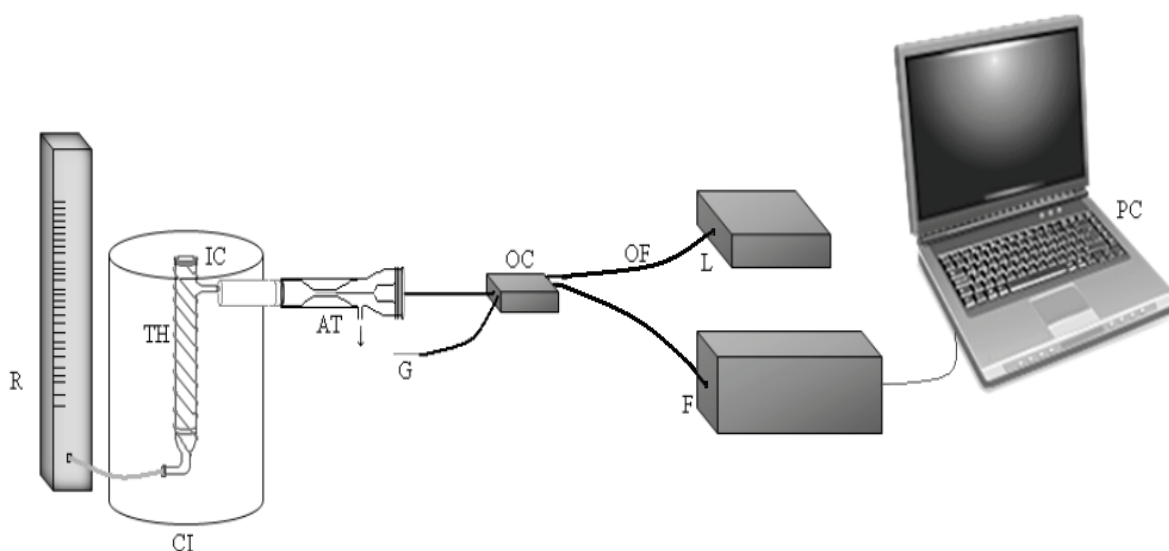


Figura 3.8 - Representação esquemática da montagem experimental do sensor de OF; AT - tubo analítico, CI - câmara isotérmica, F - fotodetector, G - *index matching liquid*, IC - célula de injeção, L - laser ($\lambda = 1550$ nm), OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, R - rotâmetro, TH - fita de aquecimento.

A OF da parte terminal de um dos braços do acoplador óptico direccionado 50:50 foi decapada numa secção de 15,0 mm de comprimento. Esta secção OF foi posteriormente revestida com uma solução de polidimetilsiloxano (PDMS) a 0,1 % em DCM, pela técnica de imersão, efectuando-se um revestimento único da secção da OF. Após o processo de deposição do filme polimérico, a fibra foi curada a 70,0 °C durante 24 horas e colocada no interior de um tubo de vidro de 7 cm de comprimento (tubo analítico) em forma de T, com

uma zona de estrangulamento de alguns milímetros. A montagem experimental inclui também uma célula de injeção, mantida a 80 °C através de uma fita de aquecimento, inserida no interior de uma câmara isotérmica, desenvolvida para minimizar ou evitar flutuações de temperatura.

3.3.2 Resultados e discussão

A Figura 3.9 mostra o perfil da resposta do sensor para injeções de diferentes quantidades de etilbenzeno e xileno. Observando por exemplo a resposta do sensor de OF na determinação de 43,51 µg de xileno, pode verificar-se que a potência óptica diminuiu dos 75 dB para os 52 dB, registando-se variações de potência óptica de 23 dB, o que evidencia a elevada capacidade de detecção do sensor desenvolvido para monitorização deste tipo de compostos. O tempo de resposta e recuperação do sinal é de aproximadamente 30 segundos, o que constitui uma excelente vantagem analítica.

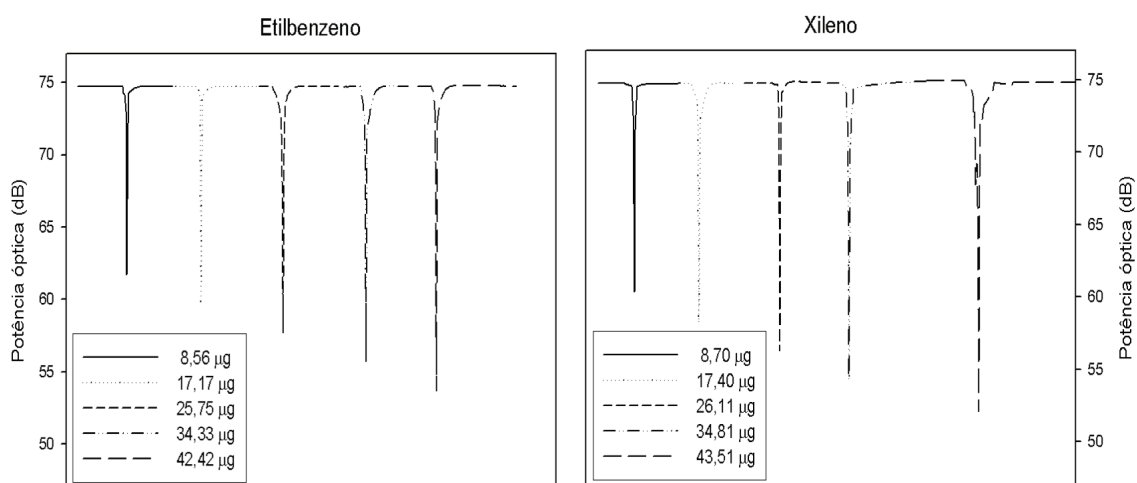


Figura 3.9 - Resposta do sensor para injeções de 2 hidrocarbonetos aromáticos, nomeadamente etilbenzeno e xileno.

A Figura 3.10 mostra as rectas de calibração obtidas para os 2 hidrocarbonetos aromáticos (etilbenzeno e xileno) analisados. Pela análise da Figura 3.10 pode verificar-se que o dispositivo experimental desenvolvido apresenta adequada linearidade do sinal analítico para ambos os hidrocarbonetos aromáticos testados.

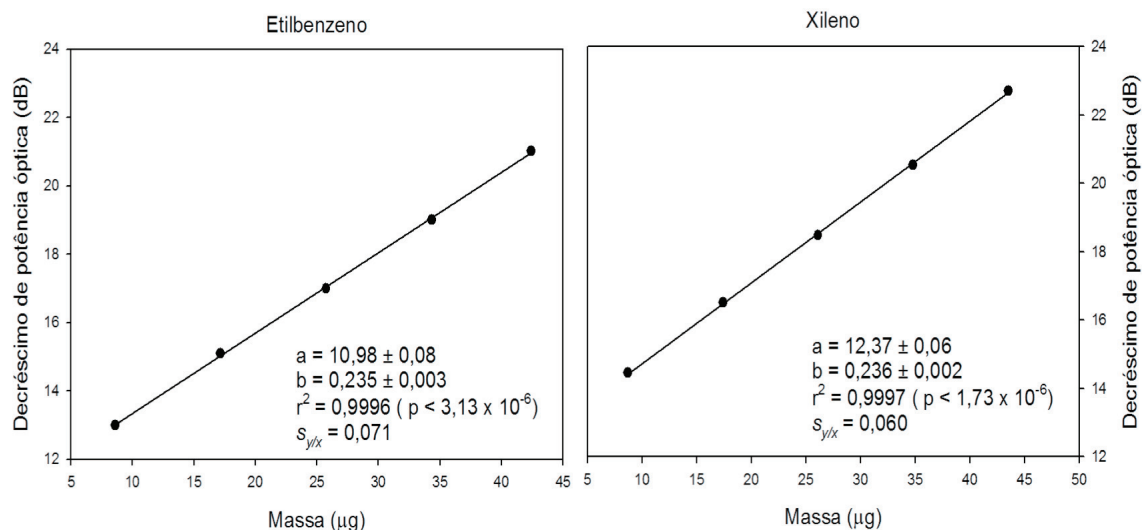


Figura 3.10 - Calibração linear obtida com o sensor desenvolvido para o etilbenzeno e o xileno.

A sensibilidade analítica (declive da recta de calibração) obtida para o etilbenzeno e o xileno são aproximadamente iguais, porém o sinal analítico obtido durante a determinação de xileno foi ligeiramente superior (aproximadamente 1,5 dB). Estes factos poderão ser explicados tendo em conta que o sinal analítico depende das propriedades ópticas e químicas das moléculas dos analitos, sendo que estes 2 compostos apresentam propriedades muito semelhantes. Além do mesmo valor de massa molecular ($106,17 \text{ g mol}^{-1}$) apresentam as seguintes propriedades cujos valores são relativamente próximos (respectivamente para o etilbenzeno e o xileno); índice de refração (1,495 e 1,505); temperaturas de ebulição ($136,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $144,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressão de vapor (10 e 7 mmHg a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

A Figura 3.11 mostra o perfil de variação de potência óptica obtido para injeções de heptano e octano entre 6,5 e 35 µg. O sinal analítico (variação de potência óptica) obtido para o octano é aproximadamente 3 vezes mais elevado que o sinal obtido para o heptano.

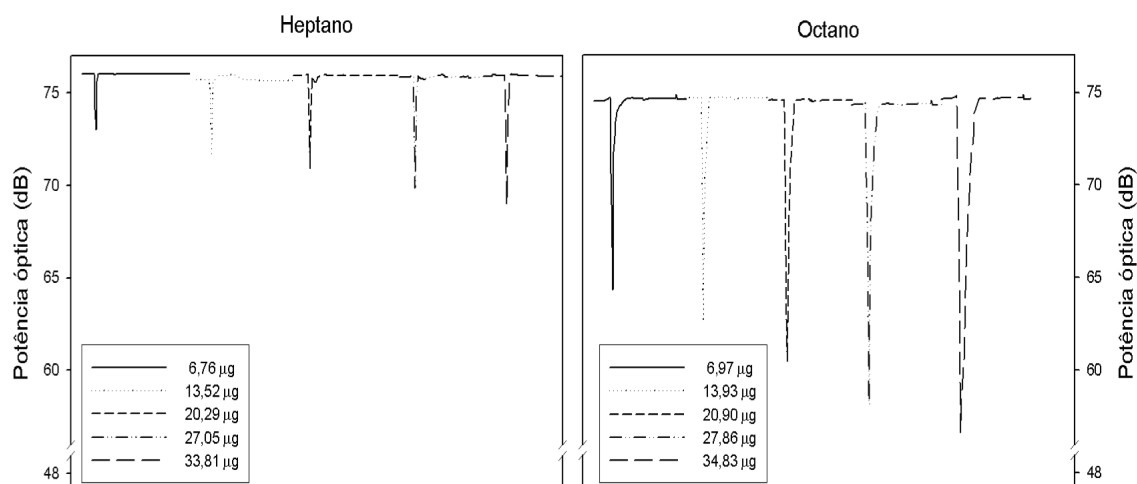


Figura 3.11 - Resposta do sensor para injeções de 2 hidrocarbonetos de alifáticos, heptano e octano.

Em termos de sensibilidade analítica o sensor apresenta também maior sensibilidade na análise de octano, tal como se poderá verificar pelo declive das rectas de calibração obtidas para os 2 alcanos analisados, apresentadas na Figura 3.12. As diferentes propriedades dos 2 compostos orgânicos testados, tais como temperatura de ebulição (98 °C para o heptano < 125-127 °C para o octano) e pressão de vapor (40 mmHg a 20 °C para o heptano > 11 mmHg a 20 °C para o octano), são suficientemente diferentes para explicar as diferentes sensibilidades analíticas observadas. Pelo que, os resultados obtidos na análise de alcanos pelo sistema analítico de OF desenvolvido revelam um aumento da sensibilidade analítica à medida que a temperatura de ebulição do analito aumenta e a respectiva pressão de vapor diminui.

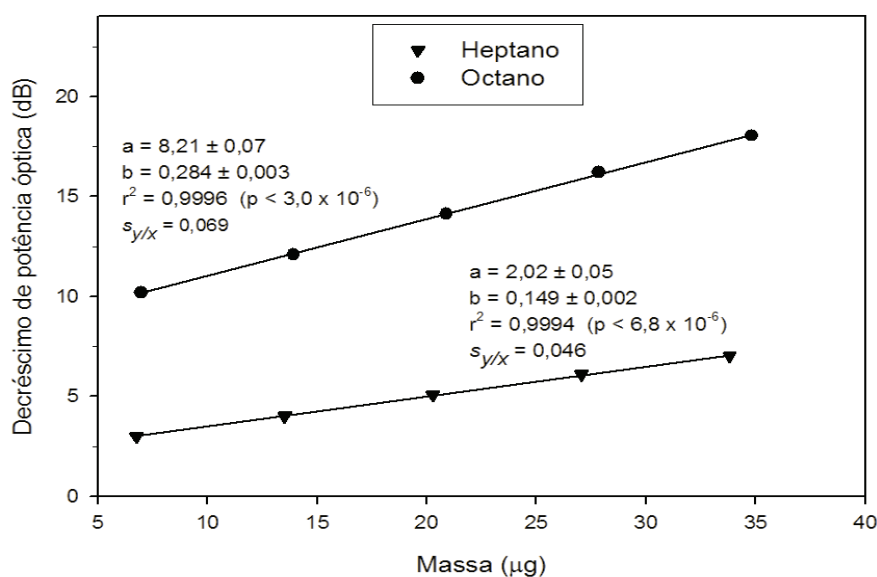


Figura 3.12 - Calibração linear obtida com o sensor desenvolvido para o heptano e o octano.

A Figura 3.13 mostra a resposta do sensor para injeções de quantidades diferentes de clorofórmio e tetracloreto de carbono. O sensor de OF mostra elevada adequabilidade para determinação de hidrocarbonetos clorados, tendo sido obtidas variações de potência óptica entre 1 e 8 dB, durante a análise de clorofórmio e tetracloreto de carbono. Sendo as variações de potência óptica, calculadas pela subtração ao valor da potência óptica inicial (antes da injeção de analito) o menor valor de potência óptica obtido após injeção de analito. Por exemplo, na determinação de 14,86 µg de clorofórmio a potência óptica inicial é de ~ 73,5 dB e a potência óptica mínima de ~ 72,5, pelo que a variação (decréscimo) de potência foi de ~ 1 dB.

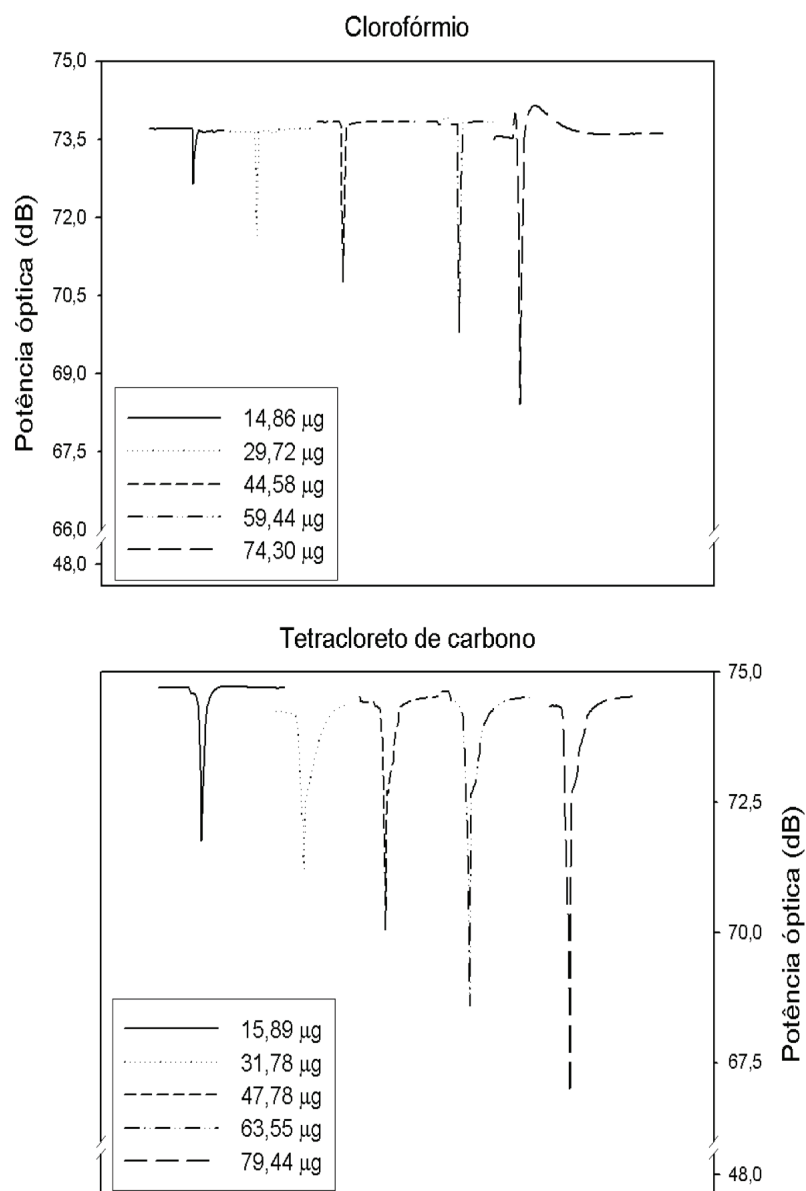


Figura 3.13 - Resposta do sensor para injeções de diferentes quantidades de 2 hidrocarbonetos clorados (clorofórmio e tetracloreto de carbono).

O sensor desenvolvido apresenta também diferente sensibilidade analítica para os 2 hidrocarbonetos clorados, tal como se pode verificar pelo valor do declive das rectas de calibração apresentadas na Figura 3.14. O dispositivo analítico desenvolvido apresenta maior sensibilidade para o tetracloreto de carbono que tem uma temperatura de ebulição mais elevada (76-77 °C) e uma menor pressão de vapor (91 mmHg a 20 °C) relativamente

ao clorofórmio (temperatura de ebulição de 60,5-61,5 °C e pressão de vapor em mmHg a 20 °C de 160).

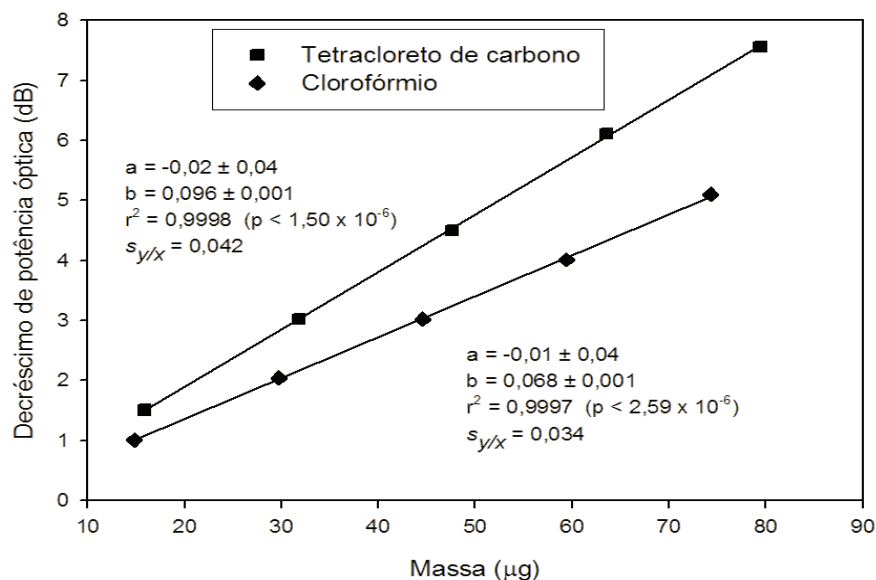


Figura 3.14 - Calibração linear obtida com o sensor desenvolvido para o tetracloreto de carbono e o clorofórmio.

O desempenho analítico do sensor de OF foi ainda avaliado para determinação de álcoois, os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.15. Esta Figura mostra a resposta do sensor para injeções de quantidades diferentes de etanol e butanol.

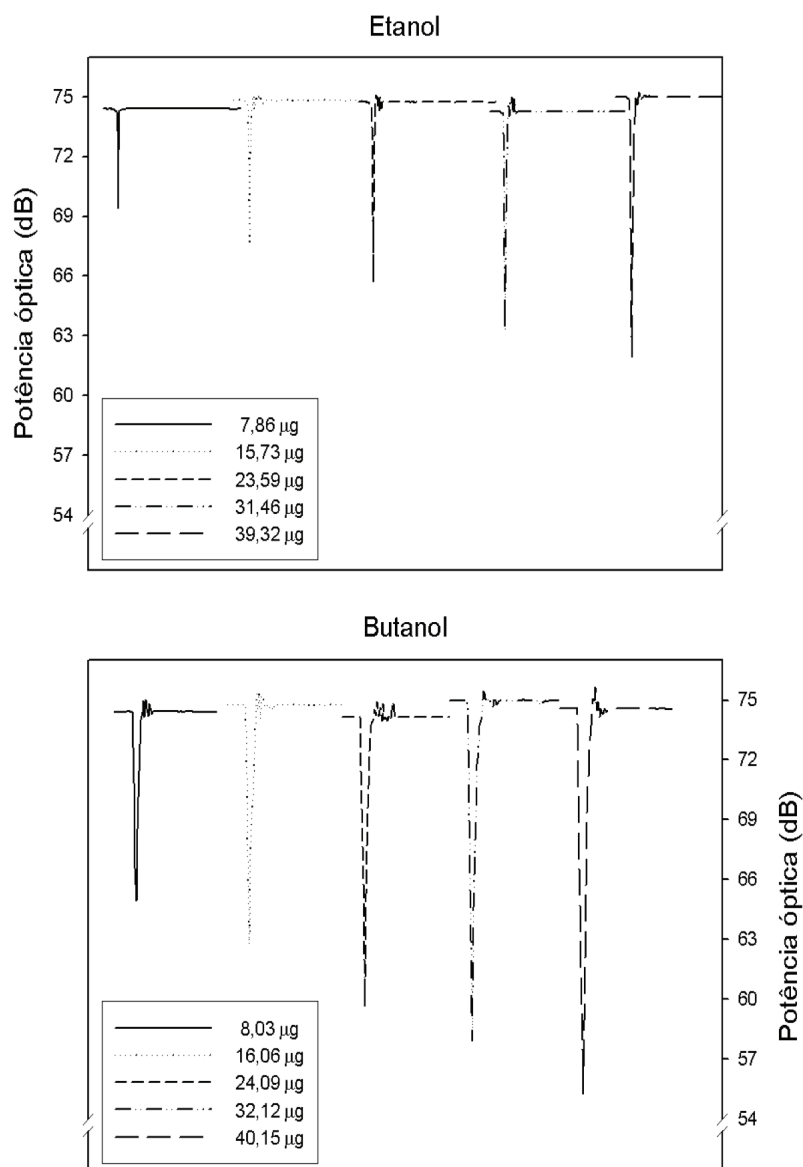


Figura 3.15 - Resposta do sensor durante a análise de diferentes quantidades de álcoois (etanol e butanol).

A Figura 3.16 mostra as rectas de calibração obtidas para a análise de álcoois (etanol e butanol). O aumento proporcional da variação de potência óptica com o aumento das diferentes quantidades injectadas dos 2 álcoois testados, permite avaliar a linearidade da resposta do sensor numa gama entre 7,86 e 39,32 μg para o etanol e 8,03 e 40,15 μg para o butanol.

A sensibilidade analítica obtida durante a análise de álcoois, sobretudo durante a análise de butanol, foi ligeiramente mais elevada do que a sensibilidade obtida para as outras classes de VOCs estudadas (hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e clorados).

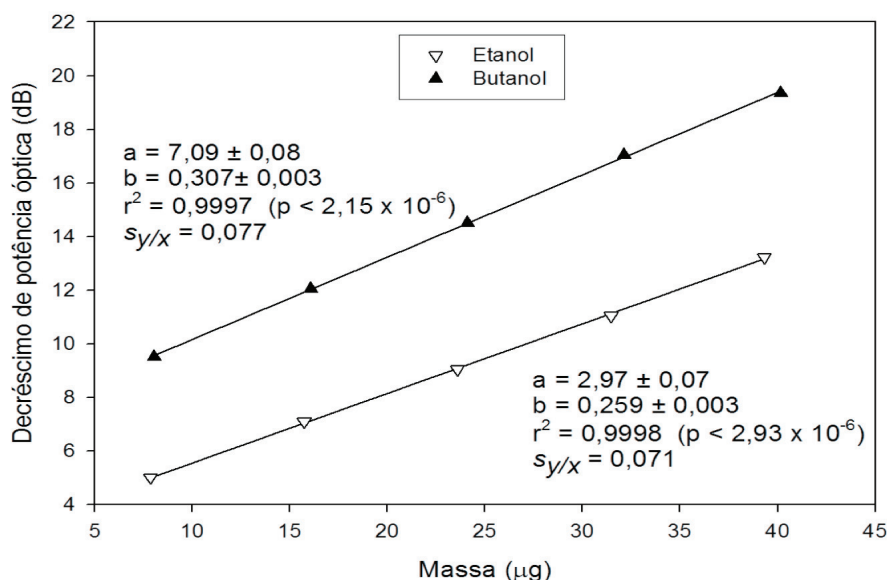


Figura 3.16 - Calibração linear obtida com o sistema analítico desenvolvido para injeções de etanol e butanol entre 7 e 40 µg.

Adicionalmente e para além de sinais analíticos de diferentes amplitudes obtidos na análise das diferentes classes de VOCs testadas, foram também observadas pequenas diferenças na forma do sinal. Estes resultados podem ser entendidos tendo em conta que o sinal analítico, bem como a sensibilidade do sensor, dependem quer das propriedades da molécula de analito a detectar (p.e. ponto de ebulição, pressão de vapor, índice de refração e polarizabilidade) quer das propriedades do filme polimérico (p.e. índice de refração, espessura e uniformidade do filme), o qual desempenha um papel crucial relativamente ao desempenho analítico do sensor de OF [5].

Os limites de detecção obtidos para os 8 compostos analisados foram de 0,91 µg para o etilbenzeno, 0,76 µg para o xileno, 0,93 µg para o heptano, 0,73 µg para o octano, 1,81 µg para o clorofórmio, 1,33 µg para o tetracloreto de carbono, 0,82 µg para o etanol e 0,76 µg para o butanol.

O desempenho analítico do sensor de OF foi também avaliado relativamente à reprodutibilidade do sinal. As Tabelas 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 mostram os resultados obtidos, em

termos de variação de potência óptica com o mesmo sensor e em semanas sucessivas, para os hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos clorados e álcoois analisados, respectivamente.

Tabela 3.3 - Variações de potência óptica obtidas em semanas sucessivas, para 5 injeções de etilbenzeno e xileno, para o mesmo sensor.

Hidrocarbonetos aromáticos	Variação de potência óptica (dB)			
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
Xileno (17,4 µg)	16,500	16,464	16,478	16,451
	16,521	16,527	16,489	16,452
	16,449	16,518	16,475	16,450
	16,447	16,450	16,467	16,447
	16,454	16,451	16,458	16,448
Média	16,474	16,482	16,473	16,450
Desvio padrão	$3,4001 \times 10^{-2}$	$3,7537 \times 10^{-2}$	$1,1507 \times 10^{-2}$	$2,1136 \times 10^{-3}$
Etilbenzeno (17,2 µg)	14,984	14,914	14,933	14,964
	14,975	14,922	14,943	14,972
	14,944	14,932	14,929	14,952
	14,922	14,952	14,951	14,942
	14,998	14,909	14,963	14,909
Média	14,965	14,926	14,944	14,948
Desvio padrão	$3,0765 \times 10^{-2}$	$1,7229 \times 10^{-2}$	$1,3728 \times 10^{-2}$	$2,4643 \times 10^{-2}$

Tabela 3.4 - Variações de potência óptica obtidas em semanas sucessivas, para 5 injeções de tetracloreto de carbono e clorofórmio, para o mesmo sensor.

Hidrocarbonetos clorados	Variação de potência óptica (dB)			
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
Tetracloreto de carbono (31,8 µg)	2,964	2,990	2,950	2,960
	2,975	2,993	2,973	2,983
	2,984	2,972	2,972	2,972
	2,992	2,982	2,982	2,982
	2,968	2,979	2,979	2,989
Média	2,977	2,983	2,971	2,977
Desvio padrão	$1,170 \times 10^{-2}$	$8,455 \times 10^{-3}$	$1,271 \times 10^{-2}$	$1,147 \times 10^{-2}$
Clorofórmio (29,7 µg)	2,020	2,010	2,018	2,028
	2,025	2,028	2,010	2,017
	2,030	2,008	2,005	2,014
	2,038	2,018	2,017	2,015
	2,013	2,004	2,028	2,025
Média	2,025	2,014	2,016	2,020
Desvio padrão	$9,379 \times 10^{-3}$	$9,436 \times 10^{-3}$	$8,600 \times 10^{-3}$	$6,537 \times 10^{-3}$

Tabela 3.5 - Variações de potência óptica obtidas em semanas sucessivas, para 5 injeções de heptano e octano, para o mesmo sensor.

Hidrocarbonetos alifáticos	Variação de potência óptica (dB)			
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
Heptano (13,5 µg)	3,968	3,974	3,968	3,970
	3,965	3,965	3,986	3,963
	3,979	3,980	3,964	3,960
	3,988	3,984	3,977	3,968
	3,982	3,968	3,968	3,967
Média	3,976	3,974	3,972	3,966
Desvio padrão	$9,489 \times 10^{-3}$	$8,247 \times 10^{-3}$	$8,743 \times 10^{-3}$	$3,924 \times 10^{-3}$
Octano (13,9 µg)	12,261	12,262	12,256	12,261
	12,271	12,252	12,254	12,252
	12,267	12,260	12,260	12,251
	12,269	12,250	12,262	12,251
	12,259	12,265	12,261	12,260
Média	12,265	12,258	12,258	12,255
Desvio padrão	$4,9570 \times 10^{-3}$	$6,7904 \times 10^{-3}$	$3,3624 \times 10^{-3}$	$5,2003 \times 10^{-3}$

Tabela 3.6 - Variações de potência óptica obtidas em semanas sucessivas, para 5 injeções de etanol e butanol, para o mesmo sensor.

Álcoois	Variação de potência óptica (dB)			
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
Etanol (15,7 µg)	7,029	7,038	7,034	7,037
	7,036	7,023	7,034	7,026
	7,021	7,025	7,033	7,035
	7,023	7,036	7,032	7,037
	7,025	7,023	7,032	7,028
Média	7,027	7,029	7,033	7,032
Desvio padrão	$6,010 \times 10^{-3}$	$7,059 \times 10^{-3}$	$9,563 \times 10^{-4}$	$5,281 \times 10^{-3}$
Butanol (16,1 µg)	12,021	12,023	12,020	12,024
	12,026	12,022	12,022	12,022
	12,023	12,020	12,021	12,024
	12,022	12,018	12,022	12,021
	12,020	12,023	12,020	12,020
Média	12,022	12,021	12,021	12,022
Desvio padrão	$2,1723 \times 10^{-3}$	$1,8743 \times 10^{-3}$	$8,9380 \times 10^{-4}$	$1,7899 \times 10^{-3}$

A análise de variância (ANOVA) aplicada aos resultados obtidos indica que não existe nenhuma diferença estatisticamente significativa ($p = 0,144, 0,172, 0,338, 0,271, 0,210, 0,070, 0,259$ e $0,452$ para o xileno, etilbenzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, heptano, octano, etanol e butanol, respectivamente) para os resultados obtidos para os 8

compostos testados nas diferentes semanas. A variância residual (ou seja intra-semana) foi calculada como aproximadamente $4,5 \times 10^{-4}$, $6,4 \times 10^{-4}$, $9,7 \times 10^{-5}$, $8,8 \times 10^{-5}$, $6,2 \times 10^{-5}$, $3,3 \times 10^{-5}$, $2,8 \times 10^{-5}$, $3,0 \times 10^{-6}$ para xileno, etilbenzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, heptano, octano, etanol e butanol, respectivamente. A variabilidade inter-semana não foi significativamente mais elevada que variância residual. Ou seja, e em termos práticos, o sensor apresenta elevada estabilidade ao longo do tempo, não se obtendo aumentos de variabilidade devido à realização de experiências ao longo das diferentes semanas.

A repetitibilidade [10] da resposta analítica obtida para o sensor foi calculada em $8,7 \times 10^{-2}$, $9,8 \times 10^{-2}$, $3,0 \times 10^{-2}$, $3,1 \times 10^{-2}$, $2,9 \times 10^{-2}$, $2,8 \times 10^{-2}$, $1,8 \times 10^{-2}$ e $5,0 \times 10^{-3}$ dB para o xileno, etilbenzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, heptano, octano, etanol e butanol, respectivamente. A reprodutibilidade é também neste caso coincidente com o repetitibilidade uma vez que a variabilidade inter-semana não é significativa.

3.4 Sensor de fibra óptica (OF) revestido com um filme de poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] (PMTFPS) para especiação de benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX)

3.4.1 Procedimento experimental

3.4.1.1 Montagem experimental e detalhes analíticos do sensor de OF

Na Figura 3.17 é apresentada de forma esquemática a montagem experimental utilizada no desenvolvimento do sensor de OF para detecção de BTX. A luz é emitida por um díodo laser (L, $\lambda = 635$ e 650 nm) da Oz Optics (FOSS-01-3S-4/125-635-S-1), conectado à Porta 1 do acoplador óptico (OC).

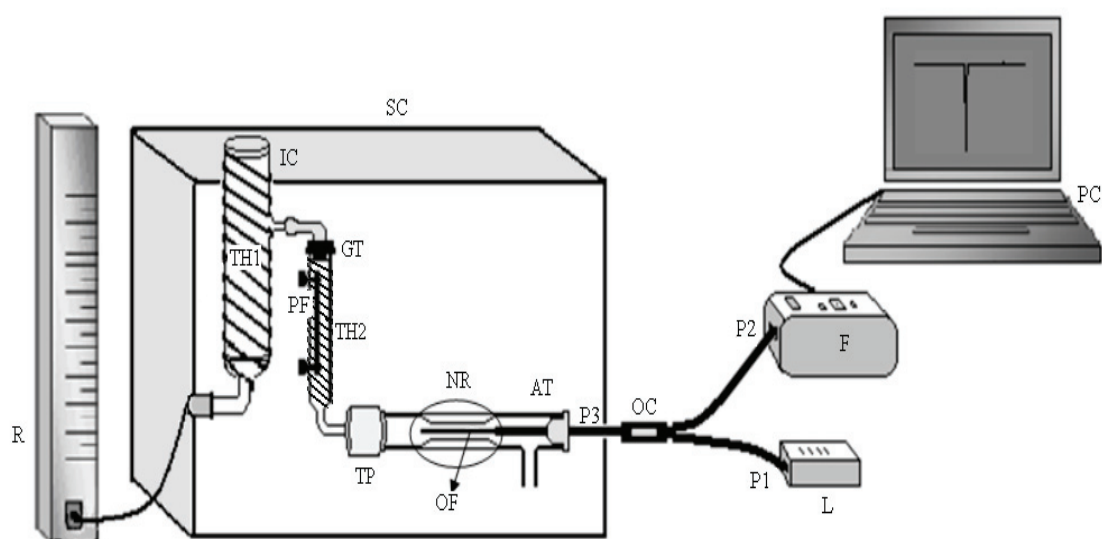


Figura 3.17 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada no desenvolvimento do sensor de OF; AT - tubo analítico, F – fotodetector, GT - tubo de vidro, IC - célula de injeção, L – laser, NR - estrangulamento do tubo analítico, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, P1, P2 e P3 - portas 1, 2 e 3, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, PF - fibra revestida com PDMS, R – rotâmetro, SC - câmara escura, TH1 e TH2 - fitas de aquecimento, TP - conector de Teflon.

O dispositivo analítico desenvolvido inclui também um medidor de potência óptica com detector de silicone de design portátil (F, fotodetector (POM-300-VIS) da Oz Optics) conectado à Porta 2, utilizado para medir a intensidade do sinal óptico modulado (potência óptica reflectida). Todas as experiências realizadas foram executadas dentro de uma câmara escura (SC) para prevenir possíveis interferências da luz ambiente.

A Porta 3 constituída pela OF revestida com PMTFPS foi introduzida num tubo de vidro de 7,7 cm comprimento (tubo analítico) através de um conector de Teflon.

Neste trabalho foi utilizada uma OF monomodo, com diâmetros do núcleo e do revestimento de 4 e 125 μm , respectivamente, tendo sido utilizado um acoplador óptico Y 50:50 direcciona. A parte terminal da OF da Porta 3 foi decapada e clivada num comprimento de 25 mm sobre a qual foi depositado um filme de PMTFPS.

O filme polimérico foi depositado sobre a superfície da OF pela técnica de pulverização (SP) utilizando uma solução de PMTFPS a 0,01 % em DCM (solução de revestimento). As condições de cura e estabilização do filme foram as mesmas que as executadas nos sensores anteriormente descritos (pontos 3.2.1 e 3.3.1). A espessura do

filme afecta o tempo de resposta do sensor, e seu controlo constitui uma ferramenta importante no que concerne ao desempenho analítico do sensor, pelo que a espessura do filme polimérico obtido foi determinada por RBS em aproximadamente 2 nm.

Os padrões dos compostos orgânicos e as amostras foram injectados com uma micro-seringa *gastight* (Hamilton, série 7000) através do septo de injeção no topo de uma célula de vidro (IC, célula de injeção na Figura 3.17), mantida a 150 °C. A temperatura na célula foi controlada por uma fita de aquecimento (TH1). Os compostos orgânicos são injectados na fase líquida e depois de vaporizados na IC são levados por um caudal contínuo (10 mL min⁻¹) de N₂ (N45 da Praxair), controlado com um rotâmetro (PMR1-011426, Sigma), para o tubo/coluna de vidro (GT, componente de adsorção/desadsorção do sistema) e finalmente para o tubo analítico (AT, componente de detecção do sistema). O caudal do gás de arraste foi previamente definido tendo por base os resultados obtidos no capítulo 2 (ponto 2.3.1), uma vez que este afecta a velocidade e o tempo de contacto do vapor orgânico com o filme de polímero, afectando por conseguinte o desempenho analítico do sensor. A componente de adsorção/desadsorção do sistema é constituída por um tubo de vidro (GT) colocado entre a IC e o AT (Figura 3.17), o qual contém uma fibra de sílica (PF) revestida com um filme de PDMS. As moléculas de analito são desadsorvidas por aquecimento da componente PF, aumentando a temperatura da segunda fita de aquecimento (TH2) em GT, por um programa de temperaturas controlado com um programa informático especificamente desenvolvido. Esta componente do sistema permite a separação das misturas injectadas e a detecção selectiva dos respectivos constituintes. A temperatura inicial da fita foi de 22 °C, aumentando a uma velocidade de 15 °C min⁻¹ até 75 °C e depois até 150 °C a uma velocidade de 30 °C min⁻¹.

Entre as experiências foi mantido um caudal constante de N₂ no sistema, não tendo sido necessária qualquer limpeza da célula de injeção.

A luz guiada pela OF é reflectida na interface de fibra/polímero na Porta 3, devido à exposição do polímero de fluorosiloxano aos vapores aromáticos. A luz reflectida (perda de potência óptica), medida no fotodetector é usada como sinal analítico.

3.4.1.2 Aplicação da metodologia constituída por cromatografia de gás acoplada a um detector de ionização de chama (GC-FID)

A metodologia GC-FID foi executada de acordo com o método sugerido pela NIOSH para determinação de hidrocarbonetos aromáticos [12]. O equipamento utilizado de cromatografia em fase gasosa acoplado com detector de ionização de chama foi um Gow-Mac Series 600, com uma coluna capilar *fused silica-suplecowax*, Supelco Cat. No 24211, com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 1,0 μm de filme (100 % PEG). O programa de temperatura da coluna utilizado foi o seguinte: 40 °C durante 10 minutos aumentando até 230 °C a uma velocidade de 10 °C min^{-1} . O gás de arraste utilizado foi He a um caudal de 2,6 mL min^{-1} .

Os padrões injectados foram obtidos a partir de uma solução padrão de uma mistura de benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX), 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada composto em metanol. Foram efectuadas injeções usando volumes diferentes da solução padrão de BTX.

3.4.1.3 Amostragem de BTX em ambientes industriais

Foram recolhidas amostras de ar de um ambiente confinado de uma indústria de solventes e analisadas, quer pela metodologia analítica desenvolvida (sensor de OF) quer pelo método de GC-FID. Esta experiência visou essencialmente a comparação do desempenho analítico do sensor desenvolvido com uma metodologia de referência recomendada pela NIOSH para hidrocarbonetos aromáticos, relativamente à análise de amostras reais.

A amostragem foi efectuada seguindo o método 1501 da NIOSH [12] para hidrocarbonetos aromáticos. As amostras foram recolhidas em tubos de vidro (7 cm de comprimento, 6 mm diâmetro externo e 4 mm de diâmetro interno) com extremidades seladas à chama com tampas plásticas. Os tubos contêm duas secções (à frente com 100 mg e atrás com 50 mg) de *coconut shell charcoal* activadas (Supelco Cat No. 20267-U).

Os extremos de cada tubo foram cortados antes da recolha da amostra e tapados com tampas de plástico. O caudal de amostragem foi de 0,2 L min^{-1} de ar, com um tempo e volume totais de amostragem de 25 minutos e 5 L, respectivamente. No laboratório colocaram-se a parte da frente (incluindo a fibra de vidro silanizada) e a parte de trás de

cada tubo em frascos de vidro separados. Adicionou 1 mL de dissulfureto de carbono (CS_2) a cada frasco, fechou-se e deixou-se a desadsorver durante 30 minutos com agitação ocasional.

3.4.2 Resultados e discussão

A resposta do sensor foi avaliada primeiramente para 2 comprimentos de onda diferentes de funcionamento do laser (635 e 650 nm), com o intuito de se obter um sinal analítico o mais elevado possível na região do visível. O valor médio da variação de potência óptica obtido para injeções de $0,05 \mu\text{g}$ de benzeno em 5 ensaios experimentais foi de $10,4 \pm 0,53 \text{ dB}$, aproximadamente 2 dB mais elevado que o obtido a 635 nm ($8,3 \pm 0,41 \text{ dB}$). Este aumento de sinal analítico com o aumento do comprimento de onda poderá ser devido ao efeito, também observado por Bariáin *et al.* [13] durante os estudos da resposta de um sensor de OF para detecção de VOCs a 3 comprimentos de onda diferentes: um aumento do comprimento de onda pode causar um aumento do índice de refração do filme sensível, aumentando a intensidade da luz reflectida ou variação de potência óptica. Este comportamento do sensor em termos da resposta analítica para diferentes comprimentos de onda foi também observado no estudo do desempenho analítico de um sensor de OF a operar na região do infravermelho, a um comprimento de onda de 1310 nm e 1550 nm, apresentado no capítulo anterior (ponto 2.3.2).

A Figura 3.18 mostra a resposta do sensor obtida para um aumento das quantidades de BTX injectadas de $0,04 \mu\text{g}$ até $0,08 \mu\text{g}$. Pode constatar-se que o sistema analítico desenvolvido apresenta um elevado grau de linearidade para o modelo de calibração usado na análise dos 3 compostos aromáticos testados. Pela observação da Figura 3.18 pode também verificar-se que as variações de potência óptica e sensibilidade analítica aumentam com o aumento temperatura de ebulição dos analitos. Estes resultados são concordantes com os resultados obtidos em estudo anteriores referentes à análise quantitativa de VOCs por sensores de OF revestidos com filmes poliméricos.

O tempo de resposta do sensor desenvolvido, obtido para cada composto foi de aproximadamente 7 segundos. Tendo em conta que a filmes muito finos são atribuídos tempos de resposta mais curtos e que a espessura estimada para o filme de PMTFPS foi de 2 nm, o tempo de resposta e recuperação do sinal na ordem de alguns segundos obtido para

o sistema analítico é bastante aceitável. O tempo analítico total para a detecção dos 3 hidrocarbonetos aromáticos testados foi de aproximadamente 6 minutos.

Na Figura 3.18 pode constatar-se que a resposta analítica do sensor é obtida para uma gama de quantidades de analito muito estreita, sendo a calibração efectuada apenas numa ordem de grandeza. Condicionismo igualmente verificado no sensor de OF desenvolvido por Elosua *et al.* [14] para monitorização de compostos orgânicos. Neste tipo de dispositivo analítico, uma possível tentativa de ampliação da gama de calibração não seria muito viável, uma vez que para valores mais elevados de quantidade de analito, nomeadamente a partir de determinado valor máximo é observada uma zona de resposta praticamente constante. O sistema analítico apresenta um valor máximo de variação de potência óptica de aproximadamente 48 dB, para a qual o sistema atinge o limite máximo em termos de capacidade de detecção.

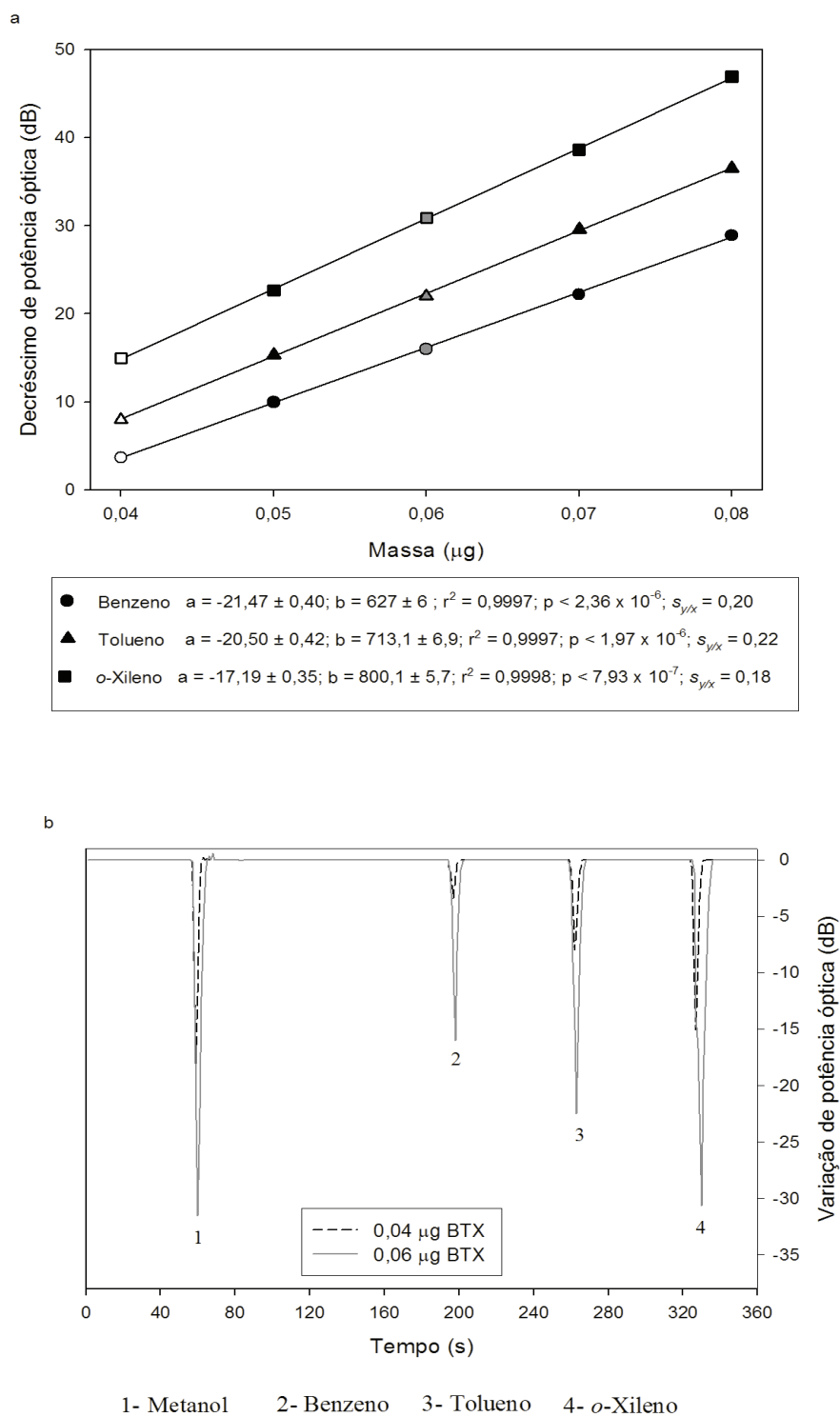


Figura 3.18 - Resposta do sensor para quantidades diferentes de BTX; a - calibração obtida para o sensor de OF para quantidades de BTX numa gama entre 0,04 e 0,08 μg ; b - exemplo do perfil de resposta do sensor para injeções de BTX de 0,04 e 0,06 μg .

A Figura 3.19 mostra as rectas de calibração ($y = a + bx$) obtidas com o método GC-FID para o benzeno, tolueno e *o*-xileno.

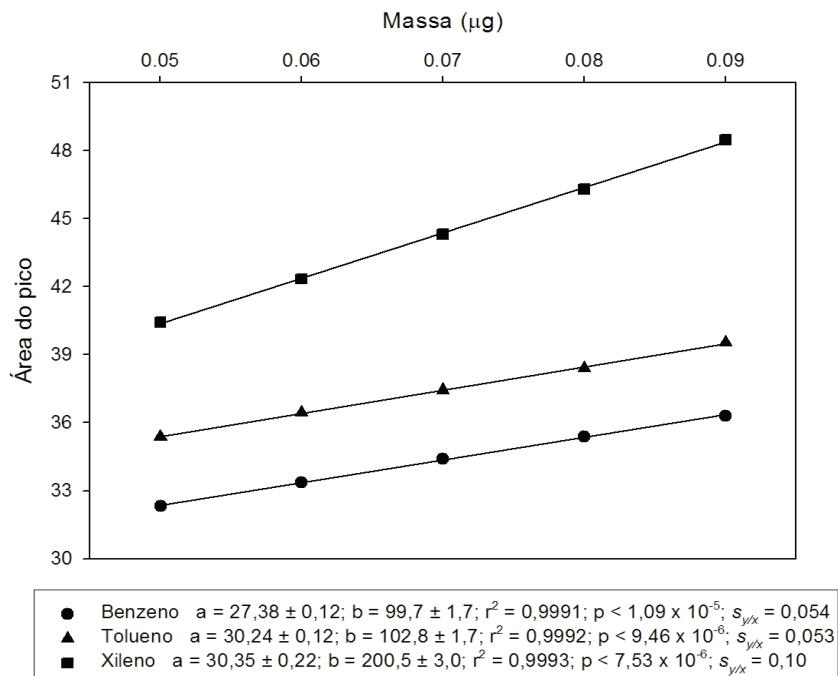


Figura 3.19 - Calibração linear obtida para o benzeno, tolueno e xileno como o método GC-FID.

O limite de detecção calculado, considerando 3 vezes o desvio padrão residual, foi de 1,0 ng para o benzeno, de 0,9 ng para o tolueno e 0,7 ng para o *o*-xileno. O limite de detecção obtido para o método GC-FID, calculado pelo mesmo critério, foi de 1,6 ng, 1,5 ng e 1,2 para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente. Os valores obtidos no cálculo do limite de detecção dos dois sistemas analíticos testados são da mesma ordem de grandeza, pelo que não poderão ser diferenciados segundo esta figura de mérito.

Porém, o critério utilizado para o cálculo do limite de detecção não é adequado no caso do sensor de OF, uma vez que o sinal analítico não é linear para concentrações inferiores à que corresponde ao valor mais baixo da recta de calibração, tal como discutido no capítulo 2. Pelo que, o limite de detecção para o sensor de OF foi re-calculado com base no primeiro ponto da recta de calibração, para o qual se estimou o intervalo de confiança 95 % com $(n-2)$ graus de liberdade em que n é o número de padrões usados na calibração. Os limites de detecção obtidos para o sensor e respectivos intervalos de confiança calculados utilizando este critério de cálculo foram de $40,1 \pm 1,3$ ng, $39,9 \pm 1,2$ ng e $40,1 \pm 0,9$ ng

para o benzeno, o tolueno e o *o*-xileno, respectivamente. Estes valores, relativos ao limite de detecção do sensor de OF desenvolvido, são aproximadamente 10 a 20 vezes inferiores aos limites de detecção apresentados no método 1501 da NIOSH [12] para o benzeno, tolueno e *o*-xileno (0,5 µg, 0,7 µg e 0,8 µg para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente).

Para estimar os valores de repetitibilidade e reprodutibilidade estudou-se a variação de potência óptica obtida para injeções de 0,05 µg de benzeno com o mesmo sensor, em semanas sucessivas, sendo os resultados apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Variação de potência óptica obtida em semanas sucessivas, para 5 injeções de 0,05 µg de benzeno, para o mesmo sensor.

Benzeno (µg)	Variação de potência óptica (dB)			
	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
0,05	9,950	10,223	10,111	9,956
	10,333	10,123	10,041	10,177
	9,730	9,997	10,045	9,800
	9,843	9,866	9,630	9,954
	10,021	9,656	10,055	9,863
Média	9,975	9,973	9,977	9,972
Desvio padrão	$2,282 \times 10^{-1}$	$2,224 \times 10^{-1}$	$1,957 \times 10^{-1}$	$1,549 \times 10^{-1}$

Os dados representados na Tabela 3.7 foram analisados estatisticamente, utilizando o programa SigmaStat 3.0 [11], tendo-se aplicado uma ANOVA a uma dimensão com réplicas (Tabela 3.8).

Tabela 3.8 - ANOVA dos resultados obtidos na determinação de 0,05 µg de benzeno em 4 semanas consecutivas; DF - graus de liberdade, SS - soma dos quadrados; MS - quadrados médios; F - teste F; p - probabilidade.

	DF	SS	MS	F	p
Semana	3	0,00242	0,000806	0,0201	0,996
Residual	16	0,641	0,0400		
Total	19	0,643			
Teste de normalidade	Passou (p > 0,050)				
Teste de homogeneidade	Passou (p = 0,723)				

A repetitibilidade do sistema analítico (r) foi estimada em $5,5 \times 10^{-1}$ dB, sendo a reprodutibilidade (R) do sistema coincidente com a repetitibilidade, uma vez que a variabilidade inter-semana não é significativa (p = 0,996).

O desempenho analítico do sensor foi também comparado com o método GC-FID, tendo-se procedido à análise de 10 quantidades (massa) diferentes de BTX, efectuando-se 5 réplicas para cada quantidade testada, por GC-FID e com o sensor de OF. As Tabelas 3.9 e 3.10 mostram os resultados obtidos para o benzeno em cada mistura, sendo esta constituída por combinações de diferentes quantidades de tolueno e xileno.

Apresentam-se as Tabelas separadas, para cada composto aromático, por conveniência na apresentação dos resultados. Nestas Tabelas para além dos valores esperados e dos resultados obtidos são também apresentados os valores da variação de potência óptica (Δ dB) no caso da análise por OF e os valores da área do pico obtidos na análise por GC-FID. Os valores das quantidades (μ g) obtidos por cada um dos métodos foram estimados a partir das respectivas rectas de calibração.

Tabela 3.9 - Quantidades de benzeno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (μ g)	Sensor de OF				GC-FID			
		Δ dB	(μ g)	Média (μ g)	Desvio padrão (μ g)	Área	(μ g)	Média (μ g)	Desvio padrão (μ g)
1	0,0475	8,4056	0,0476	0,0469	0,0008	32,2159	0,0485	0,0469	0,0014
		8,1576	0,0473			31,9957	0,0463		
		7,5586	0,0463			31,9239	0,0456		
		7,2476	0,0458			31,9308	0,0457		
		8,2056	0,0473			32,1929	0,0483		
2	0,0500	10,1971	0,0505	0,0498	0,0009	32,3156	0,0495	0,0494	0,0006
		9,8569	0,0500			32,3228	0,0496		
		9,9042	0,0500			32,3340	0,0497		
		9,9679	0,0501			32,2005	0,0484		
		8,7633	0,0482			32,3218	0,0496		
3	0,0525	11,4681	0,0525	0,0525	0,0004	32,4771	0,0512	0,0521	0,0007
		11,3675	0,0524			32,6550	0,0529		
		11,4054	0,0524			32,5428	0,0518		
		11,1051	0,0520			32,5317	0,0517		
		11,7582	0,0530			32,6323	0,0527		
4	0,0550	13,1744	0,0553	0,0553	0,0003	33,0023	0,0564	0,0550	0,0009
		13,0919	0,0551			32,8230	0,0546		
		13,2691	0,0554			32,8086	0,0545		
		13,4422	0,0557			32,8886	0,0553		
		12,9944	0,0550			32,7761	0,0542		
5	0,0575	14,3155	0,0571	0,0570	0,0004	33,1098	0,0575	0,0567	0,0009
		14,0442	0,0566			32,8895	0,0553		
		14,5497	0,0574			33,0772	0,0572		
		13,9883	0,0566			33,0485	0,0569		
		14,5521	0,0575			33,0438	0,0568		

Tabela 3.10 - Quantidades de benzeno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	Sensor de OF				GC-FID			
		ΔdB	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	0,0600	16,4476	0,0605	0,0601	0,0004	33,2781	0,0592	0,0593	0,0007
		16,3580	0,0603			33,3752	0,0602		
		16,0628	0,0599			33,3003	0,0594		
		15,7885	0,0594			33,3081	0,0595		
		16,2569	0,0602			33,1776	0,0582		
7	0,0625	17,7901	0,0626	0,0620	0,0008	33,4206	0,0606	0,0616	0,0008
		16,5934	0,0607			33,6308	0,0627		
		17,3690	0,0619			33,5105	0,0615		
		17,8637	0,0627			33,4648	0,0611		
		17,4629	0,0621			33,5448	0,0619		
8	0,0650	19,0894	0,0647	0,0649	0,0002	33,8897	0,0653	0,0645	0,0009
		19,3694	0,0651			33,9008	0,0654		
		19,1386	0,0648			33,7058	0,0635		
		19,4087	0,0652			33,8250	0,0647		
		19,2517	0,0649			33,7239	0,0637		
9	0,0675	20,8174	0,0674	0,0666	0,0007	34,1026	0,0675	0,0666	0,0010
		20,0013	0,0661			34,0095	0,0665		
		20,5492	0,0670			33,8897	0,0653		
		20,3809	0,0667			33,9539	0,0660		
		19,6502	0,0656			34,1428	0,0679		
10	0,0700	22,3337	0,0699	0,0702	0,0007	34,5107	0,0716	0,0696	0,0016
		21,9419	0,0692			34,1007	0,0674		
		22,9919	0,0709			34,2700	0,0691		
		22,8419	0,0707			34,2647	0,0691		
		22,4844	0,0701			34,4205	0,0707		

Para verificar se os resultados obtidos para cada um dos métodos (sensor de OF e GC-FID) não diferem significativamente dos valores esperados, aplicou-se um teste *t* de *Student* à população das diferenças entre as médias de cada um dos métodos e os valores esperados. A hipótese do nulo é de que o valor esperado e o valor obtido com cada um dos métodos não são diferentes.

No caso do sensor de OF obteve-se um valor de *t* de 1,009 com 9 graus de liberdade, sendo o *t* calculado menor que o *t* tabelado ($t_{\text{tab}}(95\%, n-1) = 2,26$) e consequentemente a hipótese do nulo não é rejeitada. Podendo concluir-se que não existe uma diferença estatisticamente significativa ($p = 0,339$) entre os valores obtidos pelo método proposto (sensor de OF) e os valores esperados. O valor de *t* obtido para método GC-FID foi de 1,011 com 9 graus de liberdade, sendo o valor de *t* calculado menor que o valor de *t*

tabelado ($t_{\text{tab}} (95\%, n-1) = 2,26$), pelo que neste caso a hipótese do nulo também não é rejeitada. O que significa que não existe uma diferença estatisticamente significativa ($p = 0,338$) entre os valores obtidos na análise de benzeno pelo método de referência (GC-FID) e os valores esperados.

Os valores do desvio padrão obtidos para o sensor de OF situam-se entre 0,0003 e 0,0009 μg , enquanto que os valores do desvio padrão obtidos para as diferentes quantidades de benzeno analisadas pelo método GC-FID variam de 0,0006 a 0,0016 μg .

As Tabela 3.11 e 3.12 mostram os resultados obtidos para o tolueno nas misturas de 1 a 5 e de 6 a 10, respectivamente.

Tabela 3.11 - Quantidades de tolueno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (μg)	Sensor de OF				GC-FID			
		ΔdB	(μg)	Média (μg)	Desvio padrão (μg)	Área	(μg)	Média (μg)	Desvio padrão (μg)
1	0,0475	13,3457	0,0475	0,0475	0,0004	35,0988	0,0472	0,0478	0,0017
		13,7809	0,0481			35,2804	0,0490		
		13,0491	0,0470			34,8984	0,0453		
		13,5357	0,0477			35,1880	0,0481		
		13,1760	0,0472			35,3423	0,0496		
2	0,0500	15,3214	0,0502	0,0501	0,0005	34,9924	0,0462	0,0493	0,0019
		15,1315	0,0500			35,3343	0,0495		
		14,5775	0,0492			35,3666	0,0498		
		15,5415	0,0505			35,5367	0,0515		
		15,4340	0,0504			35,3532	0,0497		
3	0,0525	17,0341	0,0526	0,0527	0,0003	35,6823	0,0529	0,0524	0,0022
		17,1864	0,0529			35,3381	0,0496		
		17,2977	0,0530			35,8623	0,0547		
		16,7497	0,0522			35,4543	0,0507		
		16,9533	0,0525			35,7924	0,0540		
4	0,0550	18,8941	0,0552	0,0555	0,0003	35,7654	0,0537	0,0555	0,0012
		18,7871	0,0551			36,0393	0,0564		
		19,2210	0,0557			36,0610	0,0566		
		19,3222	0,0558			36,0200	0,0562		
		19,0754	0,0555			35,8700	0,0547		
5	0,0575	20,7184	0,0578	0,0578	0,0005	36,0385	0,0564	0,0577	0,0015
		20,1009	0,0569			35,9765	0,0558		
		20,7541	0,0579			36,2929	0,0588		
		20,9902	0,0582			36,2825	0,0587		
		20,8654	0,0580			36,2780	0,0587		

Tabela 3.12 - Quantidades de tolueno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	Sensor de OF				GC-FID			
		ΔdB	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	0,0600	22,5414	0,0604	0,0601	0,0004	36,3661	0,0596	0,0603	0,0008
		22,3874	0,0601			36,3534	0,0594		
		22,7134	0,0606			36,5219	0,0611		
		22,1138	0,0598			36,4204	0,0601		
		22,0884	0,0597			36,5357	0,0612		
7	0,0625	24,0997	0,0625	0,0629	0,0005	36,4028	0,0599	0,0624	0,0020
		24,0984	0,0625			36,4738	0,0606		
		24,9515	0,0637			36,7907	0,0637		
		24,3288	0,0629			36,7450	0,0632		
		24,2359	0,0627			36,8688	0,0644		
8	0,0650	26,3945	0,0658	0,0660	0,0006	37,0674	0,0664	0,0666	0,0025
		27,1005	0,0668			37,1610	0,0673		
		25,9444	0,0651			37,3193	0,0688		
		26,9215	0,0665			36,6654	0,0625		
		26,5347	0,0660			37,2435	0,0681		
9	0,0675	28,3184	0,0685	0,0679	0,0007	37,0760	0,0665	0,0678	0,0016
		27,7209	0,0676			37,0542	0,0663		
		27,6264	0,0675			37,4096	0,0697		
		28,6446	0,0689			37,3605	0,0692		
		27,4184	0,0672			37,1460	0,0671		
10	0,0700	29,7465	0,0705	0,0705	0,0007	37,5029	0,0706	0,0700	0,0015
		28,8855	0,0693			37,2815	0,0685		
		29,8755	0,0706			37,5643	0,0712		
		30,1884	0,0711			37,2554	0,0682		
		30,0542	0,0709			37,5751	0,0713		

Por aplicação de um teste t de *Student* à população das diferenças entre as médias dos resultados obtidos na determinação de tolueno pelo sensor de OF e os valores esperados, foi possível concluir que não existe uma diferença estatisticamente significativa ($p = 0,347$) entre os valores obtidos pelo método proposto (sensor de OF) e os valores esperados. Tendo sido verificada a mesma situação na determinação de tolueno pelo método de referência, ou seja, não existe uma diferença estatisticamente significativa ($p = 0,346$) entre os valores obtidos pelo método GC-FID e os valores esperado.

Os valores do desvio padrão obtidos para o método GC-FID são relativamente superiores, situam-se entre 0,0008 e 0,0025 µg, para as diferentes quantidades de tolueno testadas, quando comparados com os valores de desvio padrão (de 0,0003 a 0,0007 µg) obtidos na determinação de tolueno utilizando o sensor de OF.

As Tabela 3.13 e 3.14 mostram os resultados obtidos para o *o*-xileno nas misturas de 1 a 5 e de 6 a 10, respectivamente.

Tabela 3.13 - Quantidades de *o*-xileno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	Sensor de OF				GC-FID			
		ΔdB	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	0,0475	20,7898	0,0475	0,0471	0,0006	39,5426	0,0459	0,0473	0,0016
		21,1186	0,0479			40,3673	0,0500		
		20,0361	0,0465			39,6342	0,0463		
		20,2697	0,0468			39,7102	0,0467		
		20,2092	0,0467			39,9308	0,0478		
2	0,0500	22,3789	0,0495	0,0496	0,0004	40,0098	0,0482	0,0500	0,0013
		22,5918	0,0497			40,4034	0,0502		
		22,8819	0,0501			40,5348	0,0508		
		22,0308	0,0490			40,6827	0,0515		
		22,4899	0,0496			40,2422	0,0494		
3	0,0525	24,4978	0,0521	0,0523	0,0006	40,4973	0,0506	0,0522	0,0012
		24,9008	0,0526			40,8229	0,0522		
		25,2330	0,0530			40,8748	0,0525		
		24,0032	0,0515			40,7568	0,0519		
		24,8121	0,0525			41,1649	0,0540		
4	0,0550	27,0208	0,0553	0,0547	0,0004	41,3793	0,0550	0,0552	0,0005
		26,6119	0,0547			41,5578	0,0559		
		26,4615	0,0546			41,4409	0,0553		
		26,2309	0,0543			41,3371	0,0548		
		26,6906	0,0548			41,3466	0,0549		
5	0,0575	29,5432	0,0584	0,0574	0,0006	41,7453	0,0568	0,0578	0,0007
		28,3578	0,0569			41,8273	0,0573		
		28,9131	0,0576			42,0938	0,0586		
		28,6011	0,0572			42,0142	0,0582		
		28,4688	0,0571			41,9597	0,0579		

Analogamente às conclusões inferidas a partir da aplicação de um test t de *Student* aos resultados obtidos na análise de benzeno e tolueno com o sensor de OF e o método GC-FID, verificou-se também para *o*-xileno que não existe uma diferença estatisticamente significativa ($p = 0,344$) entre os valores obtidos quer pelo sensor de OF quer pelo método GC-FID e os valores esperado.

Tabela 3.14 – Quantidades de *o*-xileno obtidas com o sensor de OF e o método GC-FID nas misturas 6 a 10.

		Sensor de OF				GC-FID			
Mistura	Valor esperado (µg)	ΔdB	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	0,0600	30,8400	0,0600	0,0600	0,0003	42,3861	0,0600	0,0605	0,0007
		31,1041	0,0604			42,4085	0,0602		
		30,9558	0,0602			42,6217	0,0612		
		30,5816	0,0597			42,3221	0,0597		
		30,6899	0,0598			42,6292	0,0613		
7	0,0625	32,9540	0,0627	0,0628	0,0007	43,0074	0,0631	0,0631	0,0007
		33,9041	0,0639			42,9098	0,0627		
		32,4455	0,0620			42,8150	0,0622		
		33,3588	0,0632			43,0949	0,0636		
		32,5919	0,0622			43,1883	0,0640		
8	0,0650	35,2674	0,0656	0,0654	0,0005	43,3744	0,0650	0,0651	0,0005
		34,9118	0,0651			43,4111	0,0652		
		35,0329	0,0653			43,5577	0,0659		
		35,6791	0,0661			43,2773	0,0645		
		34,7032	0,0649			43,3642	0,0649		
9	0,0675	37,3563	0,0682	0,0678	0,0005	43,8812	0,0675	0,0673	0,0010
		36,5918	0,0672			43,9124	0,0677		
		36,8140	0,0675			43,4961	0,0656		
		36,9128	0,0676			43,9655	0,0679		
		37,5974	0,0685			43,9563	0,0679		
10	0,0700	39,4641	0,0708	0,0706	0,0006	44,4136	0,0702	0,0701	0,0012
		39,0342	0,0703			44,4294	0,0702		
		39,2962	0,0706			44,5341	0,0708		
		38,7462	0,0699			44,6555	0,0714		
		40,0786	0,0716			44,0041	0,0681		

A Figura 3.20 condensa e sistematiza de forma global os resultados apresentados nas Tabelas anteriores através de uma representação gráfica em que se comparam os resultados obtidos pelo GC-FID e pelo sensor de OF com os respectivos valores esperados.

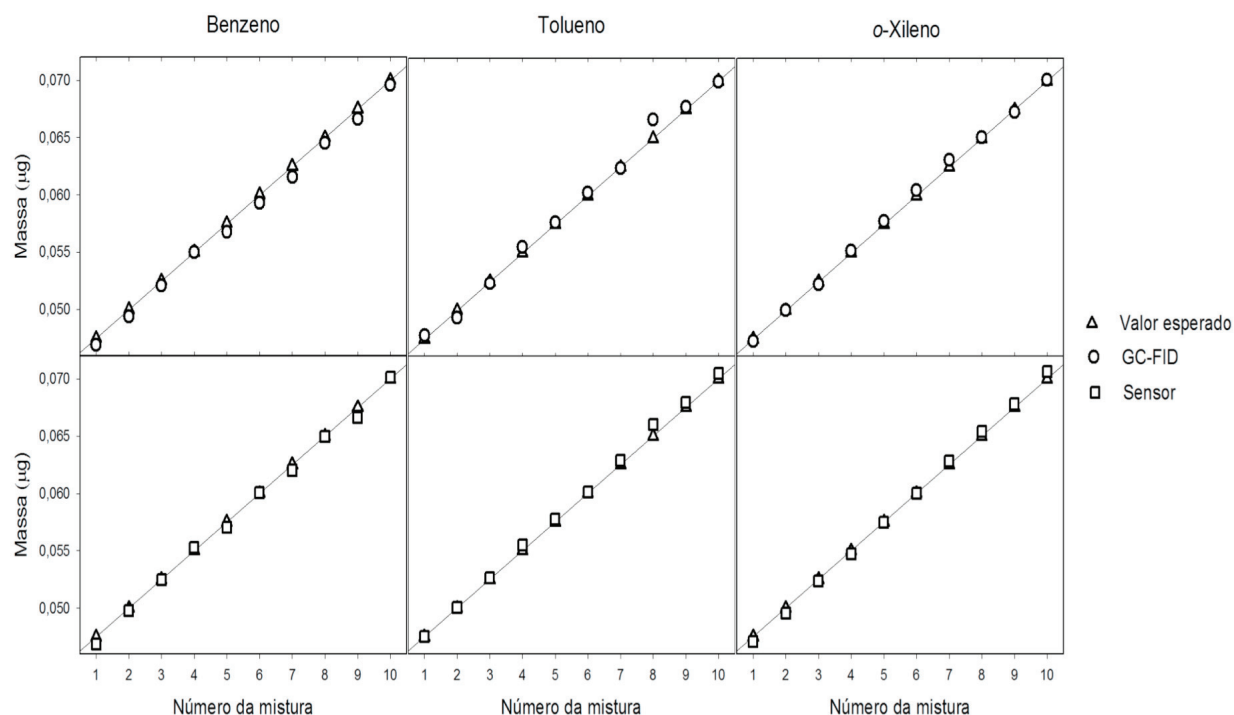


Figura 3.20 - Resultados obtidos para 10 misturas padrão de BTX pelo método GC-FID e sensor de OF.

A ANOVA (a duas dimensões com réplicas) aplicada aos resultados obtidos revela que não existem diferenças significativas ($p = 0,106$, $0,798$ e $0,718$ para benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente) entre os dois métodos. Embora haja uma diferença estatisticamente significativa ($p < 0,01$) para os efeitos dos diferentes níveis de quantidade esperados, os resultados obtidos pelos 2 métodos não dependem ($p = 0,985$, $0,949$ e $0,755$ para benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente) do nível de quantidade presente. O erro analítico, medido como o desvio padrão residual de ambos os métodos, varia entre 8×10^{-4} e 1×10^{-3} µg.

Os resultados obtidos evidenciam que o sensor desenvolvido apresenta um desempenho analítico na determinação de BTX comparável ao método GC-FID, porém o sensor de OF revela-se uma metodologia analítica vantajosa tendo em conta por exemplo o custo de instrumentação associado aos dois métodos. Na Tabela 3.15 apresenta-se uma estimativa de custo da montagem do sensor de OF que é cerca de 2100 euros, ou seja aproximadamente 12 vezes inferior comparativamente ao custo médio de aquisição do equipamento GC-FID que ronda os 25 000 euros.

Tabela 3.15 - Estimativa de custos do sensor de fibra óptica (OF).

Item	Custo (euros, €)
Laser	710
Detector	650
Acoplador de fibra óptica	310
Fita de aquecimento	205
Rotâmetro	180
Peças de Teflon	20
Polímero	25
Total	2100 €

O tempo analítico total para a análise de BTX pelo sensor de OF foi de 6 minutos, sendo que a análise de BTX demorou mais 7 minutos para o GC-FID, porém a comparação não é adequada visto que se utilizaram em cada um dos métodos diferente instrumentação, bem como diferentes condições operacionais, nomeadamente, diferentes componentes cromatográficas, diferente programa de temperaturas e caudal do gás de arraste.

Os 2 métodos analíticos foram também aplicados à análise de 5 amostras reais de uma indústria de solventes, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.16.

Tabela 3.16 - Comparação dos resultados obtidos com o GC-FID e sensor de OF, para 5 amostras de ar de uma indústria de solventes.

	Amostras	Sensor de OF	GC-FID	Diferença
Benzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1	$0,00841 \pm 0,00007$	$0,00837 \pm 0,00036$	0,00004
	2	$0,00831 \pm 0,00008$	$0,00839 \pm 0,00042$	-0,00009
	3	$0,00815 \pm 0,00009$	$0,00819 \pm 0,00025$	-0,00004
	4	$0,00830 \pm 0,00007$	$0,00828 \pm 0,00024$	0,00003
	5	$0,00827 \pm 0,00011$	$0,00823 \pm 0,00057$	0,00005
Tolueno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1	$0,01901 \pm 0,00009$	$0,01912 \pm 0,00016$	-0,00010
	2	$0,01916 \pm 0,00006$	$0,01924 \pm 0,00018$	-0,00009
	3	$0,01903 \pm 0,00016$	$0,01895 \pm 0,00034$	0,00008
	4	$0,01892 \pm 0,00009$	$0,01904 \pm 0,00042$	-0,00012
	5	$0,01906 \pm 0,00020$	$0,01918 \pm 0,00044$	-0,00012
o-Xileno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1	$0,01138 \pm 0,00012$	$0,01128 \pm 0,00017$	0,00010
	2	$0,01139 \pm 0,00013$	$0,01147 \pm 0,00025$	-0,00007
	3	$0,01133 \pm 0,00004$	$0,01124 \pm 0,00022$	0,00009
	4	$0,01141 \pm 0,00012$	$0,01142 \pm 0,00025$	-0,00001
	5	$0,01131 \pm 0,00014$	$0,01140 \pm 0,00065$	-0,00009

Foram efectuadas 5 réplicas para cada amostra analisada, tendo-se calculado a diferença entre os resultados obtidos pelos 2 métodos para cada uma das 5 amostras. Se os 2 métodos utilizados na análise das amostras reais não forem analiticamente diferentes então a média da diferença entre os resultados obtidos por cada um dos métodos deverá ser zero. Por aplicação do teste t de *Student*, verifica-se que o valor de t calculado ($t_{\text{cal}} = 0,968$) é menor que o valor de t tabelado ($t_{\text{tab}}(95\%, n-1) = 2,14$), pelo que não é rejeitada a hipótese do nulo, o que significa que os métodos testados não são significativamente diferentes ($p = 0,349$) na análise de amostras reais.

Os resultados obtidos para os níveis de BTX em amostras reais obtidas de uma indústria de solventes são muito inferiores aos limites de exposição ocupacional recomendados pela NIOSH [12] para o benzeno ($3,19 \text{ mg m}^{-3}$), tolueno ($3,77 \text{ mg m}^{-3}$) e *o*-xileno ($4,34 \text{ mg m}^{-3}$), pelo que neste caso em concreto o ar do ambiente industrial analisado não apresenta potencial perigo para a saúde humana.

A resposta analítica do sensor de OF foi também avaliada para injecções de diferentes classes de VOCs, nomeadamente éter (éter de etilo), cetona (propanona), hidrocarboneto clorado (clorofórmio) e álcool (etanol), referenciados no método 1501 da NIOSH [12] como compostos potencialmente interferentes na análise de hidrocarbonetos aromáticos. A Figura 3.21 mostra a resposta do sensor para uma mistura de $0,05 \mu\text{g}$ de éter de etilo, propanona, clorofórmio e etanol.

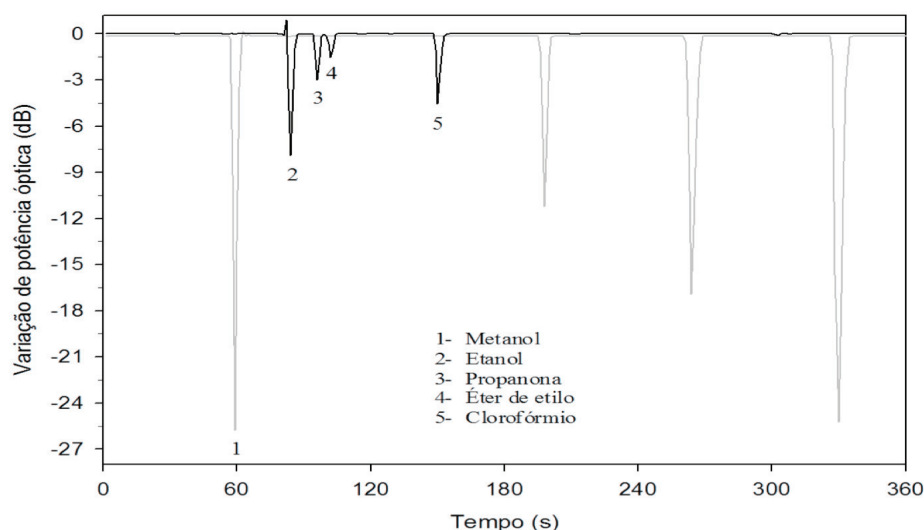


Figura 3.21 - Diminuição de potência óptica obtida para uma mistura de $0,05 \mu\text{g}$ de etanol, propanona, éter de etilo e clorofórmio (linha preta). A linha a cinzento representa a resposta analítica típica para uma mistura de BTX ($0,05 \mu\text{g}$).

Cada um dos compostos testados produz um pico, mas num tempo analítico diferente da mistura de BTX e portanto nenhum deles coincidente com qualquer pico obtido para os compostos aromáticos de interesse.

3.5 Sensor de fibra óptica (OF) revestido com um filme de poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] (PMTFPS) para monitorização remota de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno (BTEX)

3.5.1 Procedimento experimental

3.5.1.1 Montagem experimental e detalhes analíticos para calibração do sensor de OF

A Figura 3.22 mostra a montagem experimental utilizada para a calibração do sensor de OF. O sistema analítico desenvolvido é genericamente constituído por 3 componentes principais: injeção/amostragem, adsorção/desadsorção e detecção.

A conexão das 3 componentes principais do sistema analítico foi efectuada através de 2 válvulas de 3 vias (válvula V1 e válvula V2).

Os padrões de BTEX são injectados com uma micro-seringa *gastight* (Hamilton, série 7000) no topo de uma célula de vidro (célula de injeção - IC), mantida a 150 °C. A temperatura na célula de injeção é controlada por uma fita de aquecimento (TH1).

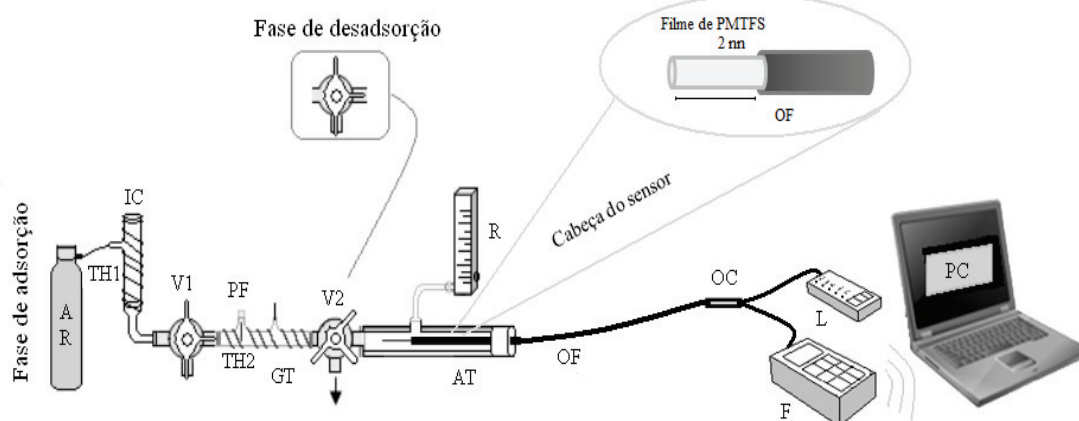


Figura 3.22 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada para a calibração do sensor; AR - ar, AT - tubo analítico, F - fotodetector, GT - tubo de vidro, IC - célula de injeção, L - laser, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador portátil para aquisição e processamento dos resultados, PF - fibra revestida com PDMS, R - rotâmetro, TH1 e TH2 - fitas de aquecimento, V1 e V2 - válvulas de 3 vias.

Os compostos aromáticos são vaporizados na célula de injeção (IC) e transportados por um caudal contínuo (25 mL min^{-1}) de ar (AR, Linde Minican da Linde Sogás), controlado com um rotâmetro (R), para a componente de adsorção/desadsorção do sistema analítico. Esta componente é constituída por um tubo de vidro (GT), rodeado por uma segunda fita de aquecimento (TH2), contendo uma fibra de sílica revestida com um filme de polidimetilsiloxano (PDMS).

Durante a fase de adsorção a válvula V1 está aberta na direcção IC-GT, permitindo a passagem do gás de arraste entre as componentes de injeção e adsorção. A válvula V2 está fechada no sentido GT-AT e aberta para a via de saída de ar; deste modo durante a fase de adsorção é introduzido um caudal constante de ar pela componente de adsorção do sistema, no entanto não há nesta fase, passagem de ar para a componente de detecção.

Na fase de desadsorção, as moléculas de analito são desadsorvidas por aumento da temperatura da fita de aquecimento (TH2) que envolve o tubo de vidro (GT), através de um programa de temperaturas controlado por um programa informático. A temperatura inicial da fita é de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, aumentando a uma velocidade de $30 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e depois até $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma velocidade de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Nesta fase a válvula V2 está aberta na direcção GT-AT, permitindo a passagem do caudal de analitos para a componente de detecção do

dispositivo analítico. Esta componente é constituída pela cabeça do sensor, cuja representação esquemática se encontra em destaque na Figura 3.22, formada por uma secção de 20 mm de fibra óptica (integrada num acoplador) revestida com um filme de 2 nm de espessura de PMTFPS inserida num tubo analítico (tubo de vidro com 7,2 cm de comprimento, AT), por um díodo laser ($\lambda = 1550$ nm) e um fotodíodo.

O processo de decapagem da fibra foi efectuado segundo o processo descrito no capítulo 2, tendo sido utilizada a técnica de pulverização (SP) para deposição da solução de revestimento da OF (PMTFPS 0,01 % em DCM).

Apesar do sensor de OF desenvolvido operar segundo a mesma base, em termos de princípios de detecção analítica dos sensores de OF apresentados no capítulo 2 e nos pontos anteriores do presente capítulo, este sistema analítico possibilita a monitorização remota e *in situ* de BTEX em ambientes confinados.

3.5.1.2 Metodologia analítica incluindo montagem experimental para análise de BTEX em ambientes industriais

A Figura 3.23 mostra a montagem experimental utilizada para determinação de BTEX em ambientes industriais, bem como os detalhes de funcionamento do sistema analítico. A amostragem foi efectuada num ambiente confinado de uma indústria de solventes por uma bomba de vácuo (VP) a um caudal de $0,2 \text{ L min}^{-1}$ (durante 25 minutos). Os compostos aromáticos, provenientes da atmosfera em análise são adsorvidos no interior do tubo de vidro (GT) contendo uma fibra de PDMS. O esquema experimental utilizado para monitorização *in situ* foi muito semelhante ao esquema usado durante a calibração do sensor de OF para BTEX, com excepção do sistema de injeção que está ausente nesta montagem.

Durante a fase de amostragem, a válvula V1 está aberta para a via de entrada do ar exterior, permitindo o contacto do ar amostrado com a fibra de PDMS no tubo de vidro (GT) antes de sair pela válvula V2, que se encontra programada no sentido da abertura da via de saída de ar e na posição fechada para a via GT-AT.

Durante a fase de desadsorção, os analitos são desadsorvidos através do aumento da temperatura da TH2, controlado por um programa de temperatura (igual ao utilizado na calibração do sensor). Nesta fase a posição das válvulas V1 e V2 é alterada: a V1 está

fechada para a entrada de ar exterior e aberta para um caudal de ar puro (AR), enquanto a V2 está aberta na direcção GT-AT; estas mudanças na posição das válvulas permitem a desadsorção dos analitos da fibra de PDMS e a passagem para a componente de detecção de OF. O tubo analítico foi mantido à temperatura ambiente, durante a calibração e a análise *in situ* de BTEX.

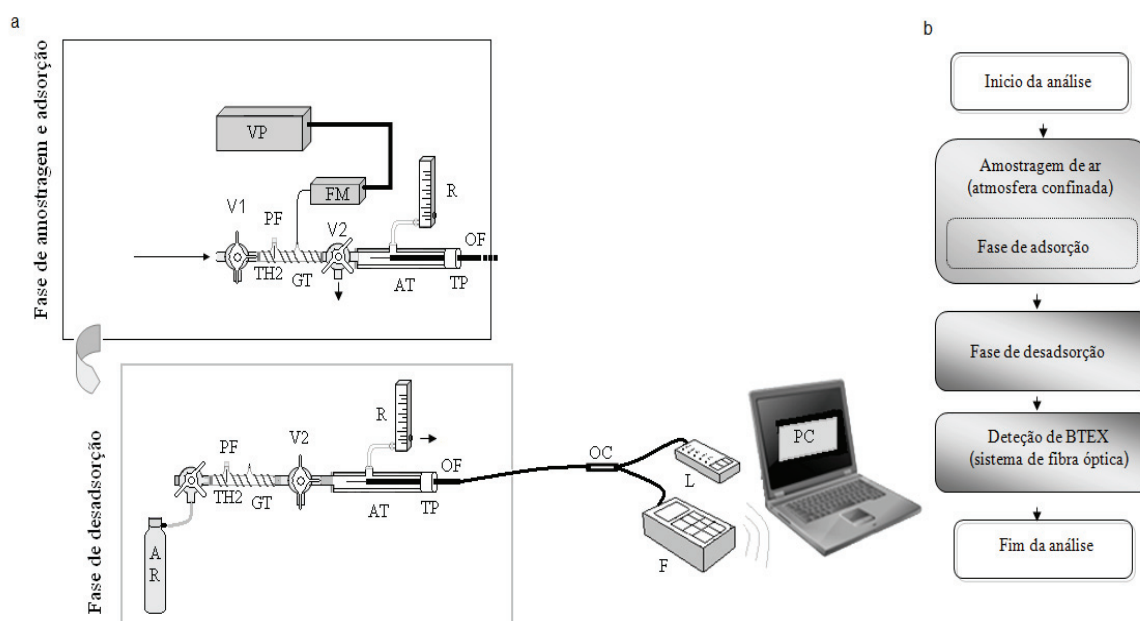


Figura 3.23 - Representação esquemática da montagem experimental (a) utilizada para monitorização *in situ* de BTEX e detalhes de funcionamento (b) do sistema analítico; AR - ar, AT - tubo analítico, F - fotodetector, FM - medidor de caudal, GT - tubo de vidro, L - laser, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador portátil para aquisição e processamento dos resultados, PF - fibra de PDMS, R - rotâmetro, TH2 - fita de aquecimento, TP - conector de Teflon, V1 e V2 - válvulas de 3 vias, VP - bomba de vácuo.

As componentes do sensor excluindo, a garrafa de ar, o medidor de caudal, a bomba de vácuo e o computador, foram adequadamente colocados numa caixa com as seguintes dimensões: altura: 12,0 cm, largura: 20,3 cm e comprimento: 29,1 cm, conferindo ao sistema analítico uma estrutura muito compacta e portátil.

Tal como no caso da calibração do sensor, a aquisição do sinal analítico e o controlo do aquecimento na fase de desadsorção foram efectuadas por uma rede sem fios a uma distância de 20 metros do local de análise.

Adicionalmente, foram também recolhidas amostras de ar do ambiente industrial para análise por GC-FID de acordo com o método 1501 da NIOSH [12], tendo por objectivo a comparação do desempenho analítico do sensor desenvolvido com uma metodologia de referência relativamente à análise de amostras reais. A metodologia GC-FID implementada neste estudo foi executada segundo as mesmas especificações experimentais descritas no ponto 3.4.1.2 referente ao procedimento experimental executado durante o desenvolvimento de um sensor de OF à escala laboratorial a operar na região do visível.

3.5.2 Resultados e discussão

A Figura 3.24 mostra a variação de potência óptica obtida para o sensor de OF para uma mistura de BTEX contendo 0,03 μg de cada composto em metanol. Na Figura 3.24 podem ser observadas variações de cerca de 16 dB na potência óptica reflectida durante a análise de 0,03 μg de BTEX, indicando o elevado potencial do sensor desenvolvido para detecção de vapores orgânicos de hidrocarbonetos aromáticos, nomeadamente de BTEX.

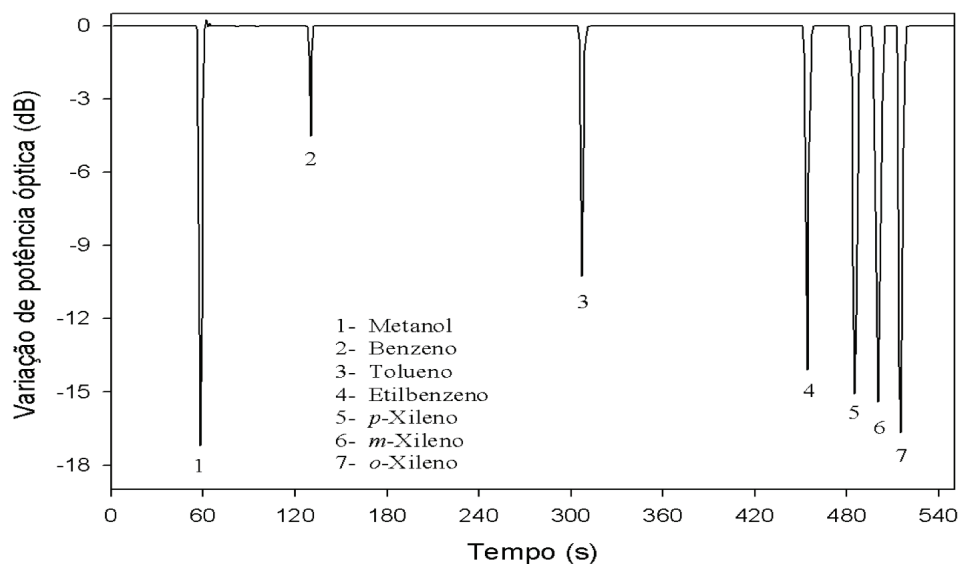


Figura 3.24 - Variação de potência óptica ao longo do tempo obtida para uma mistura de BTEX com o sensor de OF.

O tempo analítico total foi de aproximadamente 9 minutos para a análise dos 7 compostos aromáticos, completamente separados (Figura 3.24). As leituras do sinal

analítico foram efectuadas a uma distância de 20 metros do local de análise, provando-se a aplicabilidade do sensor para a monitorização remota de BTEX a elevados níveis de segurança. No entanto, a aquisição do sinal pode ainda ser efectuada por rede sem fios a uma distância máxima de 60 metros do local de análise.

A Figura 3.25 mostra os resultados obtidos nas experiências de calibração do sensor de OF, evidenciando que o sensor apresenta diferentes sensibilidades para os 6 hidrocarbonetos aromáticos analisados, aumentando na seguinte ordem: benzeno < tolueno < etilbenzeno < *p*-xileno < *m*-xileno < *o*-xileno.

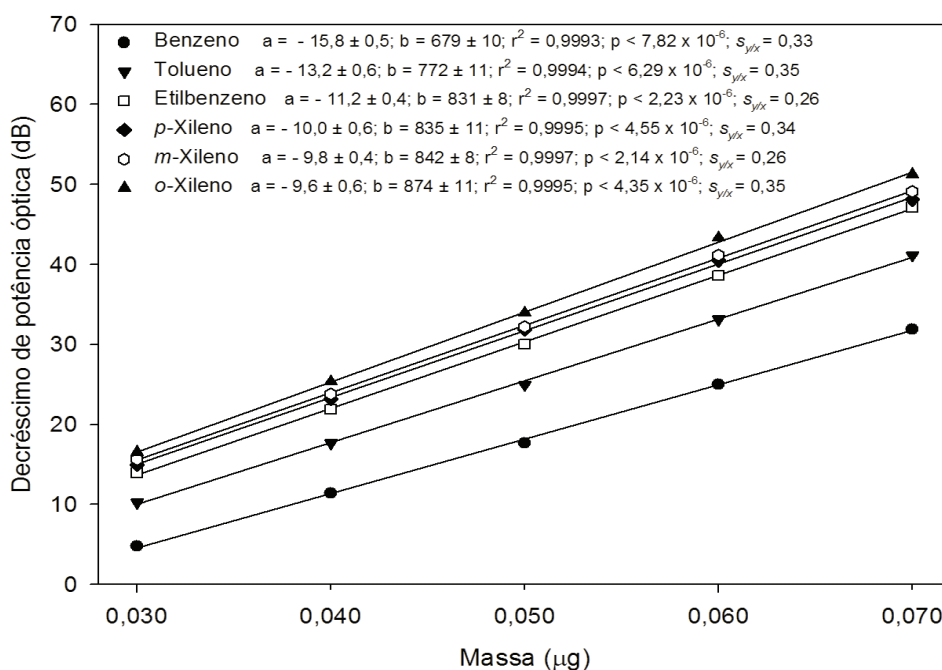


Figura 3.25 - Calibração do sensor com quantidades de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno entre 0,03 e 0,07 μg .

Este aumento segue a mesma ordem do aumento em termos de temperaturas de ebulição dos analitos, em $^{\circ}\text{C}$ (80,1 para o benzeno < 110,6 para o tolueno < 136,2 para o etilbenzeno < 138,4 para o *p*-xileno < 139,1 para o *m*-xileno < 144,4 para o *o*-xileno) e diminuição da pressão de vapor, em mmHg a 25°C (95,2 para o benzeno > 28,4 para o tolueno > 9,6 para o etilbenzeno > 8,8 para o *p*-xileno > 8,4 para o *m*-xileno > 6,7 para o *o*-xileno). Esta relação entre sensibilidade do sensor, temperatura de ebulição e pressão de vapor dos analitos foi já discutida anteriormente, nomeadamente no capítulo 2 e no ponto

3.3 deste capítulo, para outros estudos referentes ao desenvolvimento de sensores de OF para detecção de VOCs à escala laboratorial.

A Figura 3.26 mostra os resultados obtidos nas experiências de calibração para o método GC-FID.

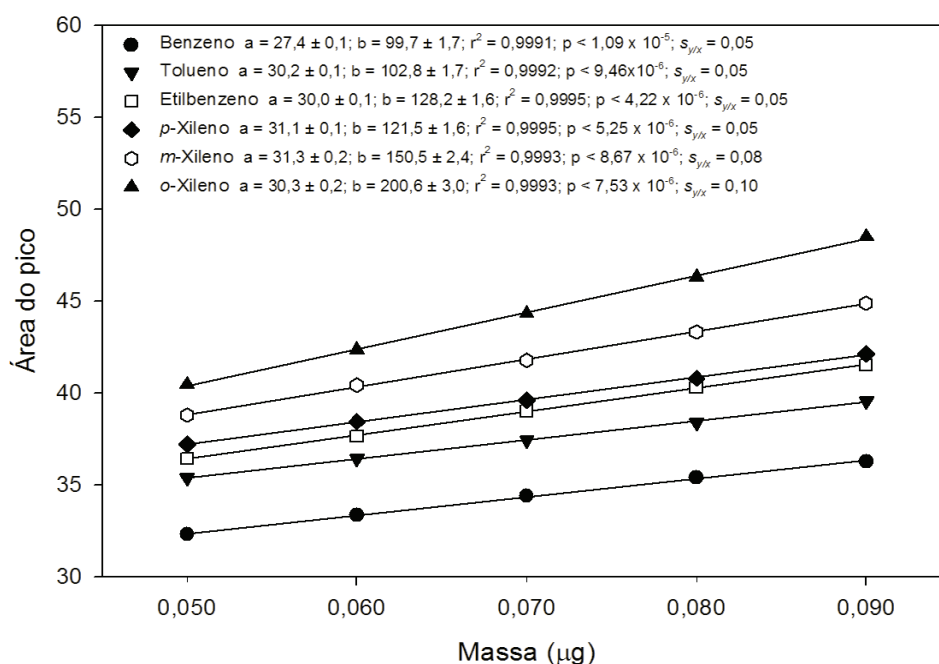


Figura 3.26 - Calibração linear obtida para o GC-FID com quantidades de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno entre 0,05 e 0,09 µg.

Os limites de detecção calculados, considerando 3 vezes o desvio padrão residual, para os 6 hidrocarbonetos aromáticos, analisados por o GC-FID e sensor de OF foram de, respectivamente, 1,6 e 1,4 ng para o benzeno, 1,5 e 1,3 ng para o tolueno, 1,2 e 1,0 ng para o etilbenzeno, 1,3 e 1,2 ng para o *p*-xileno, 1,7 e 0,9 ng para *m*-xileno e 2,0 e 1,2 ng para *o*-xileno.

Foram também analisadas 10 quantidades diferentes de uma mistura padrão de BTEX utilizando a metodologia baseada em GC-FID e o sensor de OF, tendo por objectivo testar e comparar o desempenho do sensor com a metodologia de referência recomendada pela NIOSH [12]. Os valores esperados conjuntamente com os resultados obtidos para ambos os métodos avaliados são mostrados na Figura 3.27.

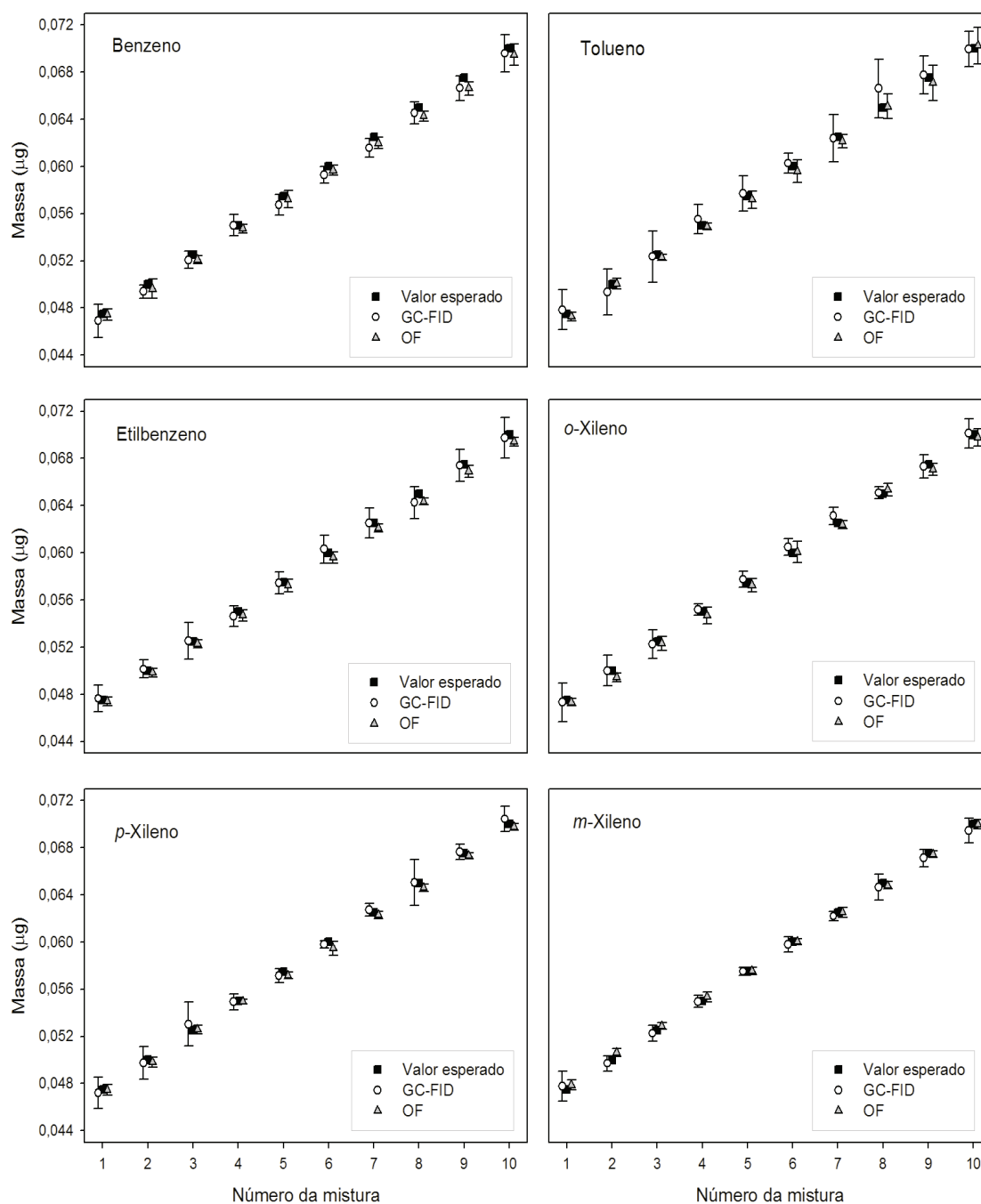


Figura 3.27 - Comparação da determinação de BTEX (média e desvio padrão) pelo método GC-FID e pelo sensor de OF.

A ANOVA aplicada aos resultados obtidos indica que não existem diferenças significativas ($p = 0,568$; $0,397$; $0,058$; $0,208$; $0,056$ e $0,235$ para benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno, respectivamente) para os efeitos das diferenças obtidas nos dois métodos. Embora haja uma diferença estatisticamente significativa ($p <$

0,001) para os efeitos dos diferentes níveis de quantidade tal como era esperado, os resultados obtidos pelos dois métodos não dependem ($p = 0,931; 0,850; 0,994; 0,978; 0,918$ e $0,939$, para benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno, respectivamente) do nível de quantidade esperado.

O erro analítico, medido como o desvio padrão residual de ambos os métodos, varia entre $6,5 \times 10^{-4}$ e $1,3 \times 10^{-3}$ µg.

O tempo analítico (9 minutos) obtido para a detecção de BTEX com o sensor de OF foi 4 minutos inferior relativamente ao tempo analítico obtido para o método GC-FID (13 minutos). No entanto, esta diferença nos tempos analíticos ocorre principalmente devido à diferente instrumentação utilizada nos dois métodos de análise, nomeadamente, diferentes componentes cromatográficas, para além de programas de temperaturas e de caudais do gás de arraste.

A Figura 3.28 mostra os resultados obtidos durante o estudo de interferentes na análise de BTEX pelo método proposto baseado no sensor de OF. O sensor foi testado para injeções de propanona, éter de etilo e clorofórmio, compostos que poderão estar presentes na atmosfera confinada, especialmente em ambientes industriais. Efectivamente cada um dos compostos avaliados produz um pico, mas numa janela analítica diferente dos compostos de interesse e nenhum deles coincidente com qualquer pico obtidos para os compostos aromáticos. Deste modo não poderão ser considerados como interferentes, na monitorização de BTEX.

A observação dos resultados apresentados na Figura 3.28, permite ainda concluir que o sensor de OF apresenta elevado potencial não só para monitorização de BTEX, mas também para a monitorização de outras classes de VOCs, nomeadamente de álcoois, cetonas, éteres e hidrocarbonetos clorados visto haver uma disponibilidade relativamente grande de janelas analíticas que poderão eventualmente ser ocupadas por outros compostos sem provocarem quaisquer interferências.

Tendo por base o elevado potencial e versatilidade dos sistemas analíticos com base na tecnologia de fibra óptica, a sua aplicação à monitorização de diferentes tipos de compostos em variados tipo de ambientes, revela-se uma metodologia de futuro. Por exemplo a montagem experimental anteriormente descrita serviu também de ponto de partida no desenvolvimento de uma metodologia analítica de OF para determinação de óxido nítrico (N_2O) em espaços confinados de uma indústria química nacional [15].

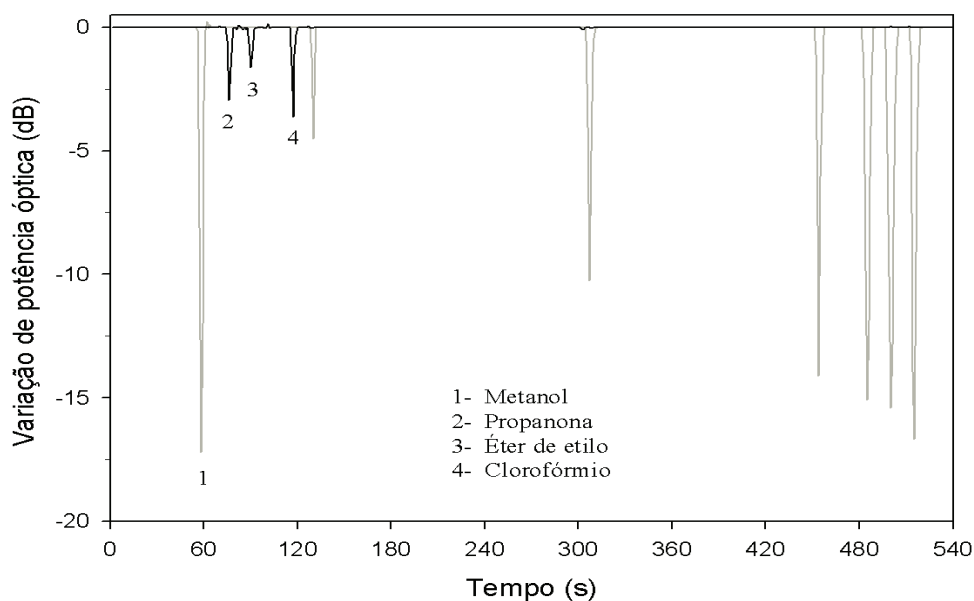


Figura 3.28 - Variação de potência óptica obtida para uma mistura de 0,05 μg de propanona, éter de etilo e clorofórmio, durante o estudo de interferentes na análise de BTEX pelo sensor de OF. A linha cinzenta representa a diminuição de potência óptica obtida durante a determinação de BTEX.

Para além disso e apesar de este estudo ter sido direccionado no sentido da monitorização de BTEX em ambientes confinados, este tipo de metodologia apresenta elevado potencial para análise de poluentes em ambientes não confinados. Segundo um estudo efectuado por Alves e Pio [16] em 2006, em Portugal não existem muitos dados relativos ao estudo do tipo e medições dos níveis de compostos poluentes, entre os quais se salienta os VOCs, no ar urbano. Nesta área a tecnologia de fibra óptica revela vantagens analíticas úteis para aplicação à análise de poluentes, sendo este tipo de estudo de carácter extremamente importante no que se refere ao controlo ambiental e poluição atmosférica.

Depois da calibração e alguns testes laboratoriais o sensor desenvolvido foi aplicado à monitorização do ar ambiente numa indústria de solventes. Paralelamente foram também recolhidas amostras de ar do mesmo espaço industrial para análise por GC-FID. O processo de amostragem foi executado segundo os mesmos detalhes experimentais descritos para a recolha de amostras de ar em ambientes industriais visando a monitorização de hidrocarbonetos aromáticos por um sensor de OF a operar na região do visível (ponto 3.4.1.3).

As Figuras 3.29 e 3.30 mostram, respectivamente a variação de potência do sensor de OF e o cromatograma obtido com o GC-FID, na análise da amostra 1 referente ao ar do ambiente interior de uma indústria.

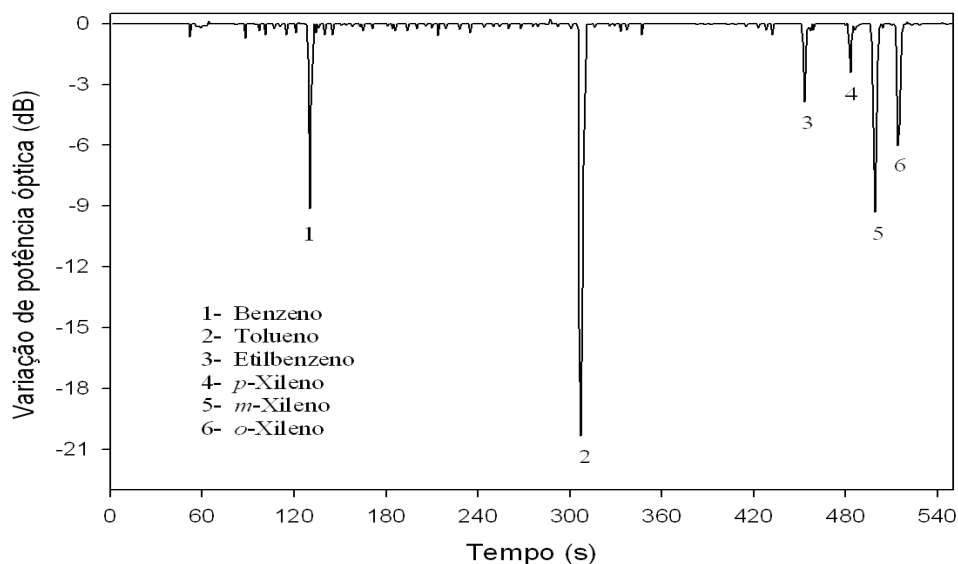


Figura 3.29 - Variação de potência óptica ao longo do tempo obtida para a amostra 1 de ar de um ambiente industrial.

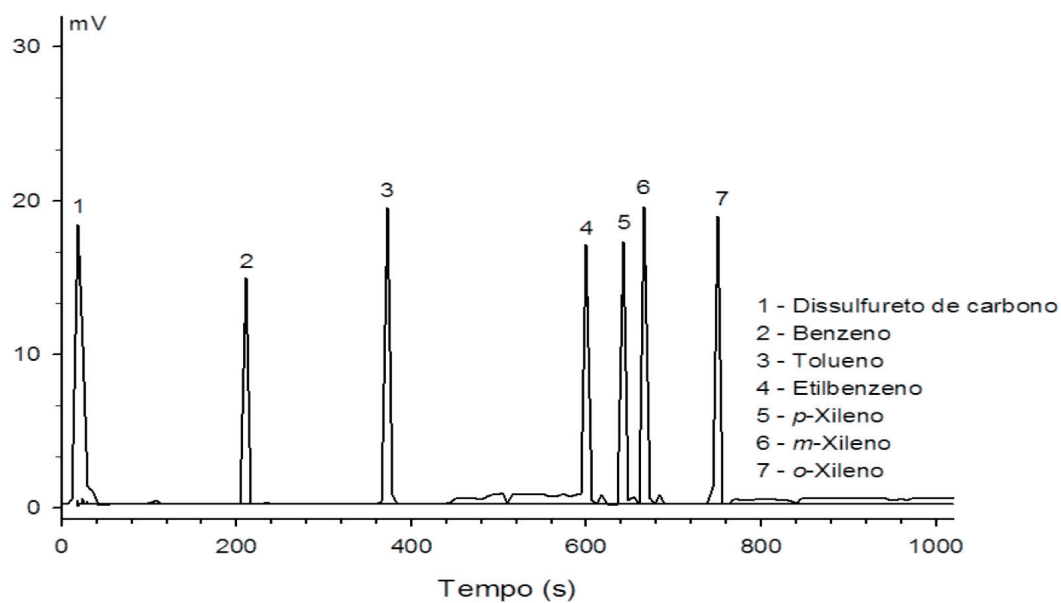


Figura 3.30 - Cromatograma obtido para a amostra 1 de ar de um ambiente industrial com o método GC-FID.

Os resultados obtidos referentes à monitorização de ambientes industriais, quer pelo sensor de OF quer por GC-FID são apresentados na Tabela 3.17.

Na Tabela 3.17 pode verificar-se que os resultados obtidos são cerca de mil vezes inferiores ao limite máximo de exposição ocupacional recomendado para benzeno ($3,19 \text{ mg m}^{-3}$), tolueno ($3,77 \text{ mg m}^{-3}$), etilbenzeno ($4,34 \text{ mg m}^{-3}$), *p*-xileno ($4,34 \text{ mg m}^{-3}$), *m*-xileno ($4,34 \text{ mg m}^{-3}$) e *o*-xileno ($4,34 \text{ mg m}^{-3}$) pela NIOSH [12].

Tabela 3.17 - Resultados obtidos (média e desvio padrão) durante a análise de ar de um ambiente confinado de uma indústria de solventes, obtidos pelo sensor de OF e por GC-FID.

		Benzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tolueno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Etilbenzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>p</i> -Xileno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>m</i> -Xileno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>o</i> -Xileno ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Amostra 1	Sensor OF	$0,00750 \pm 0,00013$	$0,00850 \pm 0,00013$	$0,00354 \pm 0,00012$	$0,00285 \pm 0,00012$	$0,00460 \pm 0,00012$	$0,00378 \pm 0,00015$
	GC-FID	$0,00763 \pm 0,00047$	$0,00866 \pm 0,00046$	$0,00367 \pm 0,00019$	$0,00271 \pm 0,00014$	$0,00441 \pm 0,00017$	$0,00363 \pm 0,00018$
Amostra 2	Sensor OF	$0,00748 \pm 0,00014$	$0,00860 \pm 0,00013$	$0,00312 \pm 0,00012$	$0,00280 \pm 0,00013$	$0,00459 \pm 0,00009$	$0,00370 \pm 0,00013$
	GC-FID	$0,00757 \pm 0,00026$	$0,00847 \pm 0,00048$	$0,00297 \pm 0,00020$	$0,00271 \pm 0,00016$	$0,00446 \pm 0,00020$	$0,00361 \pm 0,00016$
Amostra 3	Sensor OF	$0,00731 \pm 0,00014$	$0,00832 \pm 0,00015$	$0,00347 \pm 0,00015$	$0,00290 \pm 0,00012$	$0,00451 \pm 0,00013$	$0,00370 \pm 0,00013$
	GC-FID	$0,00747 \pm 0,00038$	$0,00826 \pm 0,00038$	$0,00358 \pm 0,00021$	$0,00291 \pm 0,00015$	$0,00440 \pm 0,00019$	$0,00351 \pm 0,00018$
Amostra 4	Sensor OF	$0,00742 \pm 0,00015$	$0,00841 \pm 0,00011$	$0,00331 \pm 0,00014$	$0,00281 \pm 0,00011$	$0,00452 \pm 0,00011$	$0,00379 \pm 0,00011$
	GC-FID	$0,00751 \pm 0,00050$	$0,00815 \pm 0,00031$	$0,00351 \pm 0,00019$	$0,00301 \pm 0,00016$	$0,00445 \pm 0,00027$	$0,00360 \pm 0,00019$
Amostra 5	Sensor OF	$0,00739 \pm 0,00010$	$0,00851 \pm 0,00019$	$0,00335 \pm 0,00015$	$0,00273 \pm 0,00013$	$0,00469 \pm 0,00012$	$0,00377 \pm 0,00014$
	GC-FID	$0,00743 \pm 0,00036$	$0,00838 \pm 0,00040$	$0,00354 \pm 0,00019$	$0,00263 \pm 0,00021$	$0,00457 \pm 0,00022$	$0,00392 \pm 0,00023$

Pela aplicação do mesmo tipo de análise estatística efectuada para os valores obtidos na Tabela 3.16, nomeadamente por aplicação do teste *t* de *Student* verifica-se que o valor de *t* calculado ($t_{\text{cal}} = 0,766$) é menor que o valor de *t* tabelado ($t_{\text{tab}}(95\%, n-1) = 2,04$), pelo que os dois métodos (sensor de OF e GC-FID) utilizados na análise de amostras reais não são significativamente diferentes ($p = 0,450$).

3.6 Detectores de fibra óptica (OF) acoplados a um cromatógrafo de gás para especiação e quantificação de VOCs

3.6.1 Cromatografia em fase gasosa acoplada a um detector de fibra óptica (GC-OF) para especiação de álcoois

3.6.1.1 Montagem experimental e detalhes analíticos da metodologia GC-OF

A Figura 3.31 mostra, de forma esquemática a montagem experimental utilizada no desenvolvimento do método GC-OF para a análise de álcoois. O sistema de detecção é constituído por uma OF, com diâmetro do núcleo e do revestimento de 4 e 125 μm respectivamente, revestida numa secção de 26 mm de comprimento com um filme de PMTFPS. A OF é introduzida num tubo de vidro de 7,7 cm, através de um conector de Teflon. Na outra extremidade do tubo é conectada uma coluna capilar da componente GC e alinhada com a componente OF. A componente de detecção do sistema inclui também um laser para criação do feixe de luz, na região espectral do visível ($\lambda = 650 \text{ nm}$) e um fotodetector para medição do sinal óptico modulado.

A coluna capilar (*fused silica-supelcowax 10*, Supelco Cat No. 24084 (30 m x 0,32 mm d.i. x 0.5 μm)) foi conectada à unidade de injeção do GC e ao tubo analítico (tubo de vidro contendo a secção revestida da OF com um filme polimérico, AT). A temperatura inicial da coluna foi de 35 °C mantida durante 7 minutos, aumentando a uma velocidade de 5 °C min^{-1} até 60 °C (temperatura mantida durante 5 minutos), aumentando novamente até uma temperatura final de 120 °C (temperatura mantida durante 3 minutos) a uma velocidade de 10 °C min^{-1} . A temperatura do injetor e do tubo analítico foi de 220 e 25 °C, respectivamente. O tubo analítico foi mantido a 25 °C, uma vez que o sinal analítico depende da difusão das moléculas de vapor na superfície polimérica, modificando o seu índice de refração e consequentemente a potência óptica conduzida pela fibra. Temperaturas elevadas no tubo analítico poderiam promover um tempo de contacto e distribuição das moléculas de analito na superfície sensível muito reduzidos, afectando a sensibilidade analítica do sistema desenvolvido.

O gás de arraste usado foi hélio (com 99,9999 % de pureza da Praxair) a um caudal de 4 mL min⁻¹.

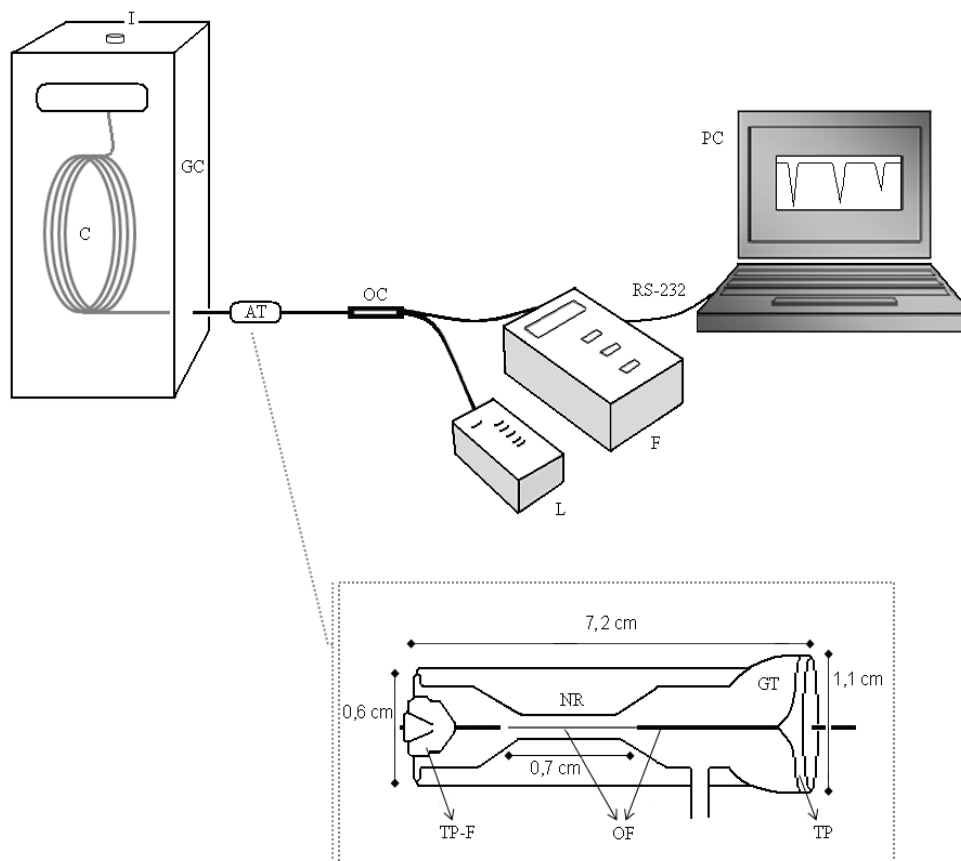


Figura 3.31 - Representação esquemática da montagem experimental do método GC-OF; AT - tubo analítico, C - coluna capilar, F - fotodetector, GC - cromatógrafo de gás, GT - tubo de vido, I - injetor, L - laser, NR - estrangulamento do tubo analítico, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, TP - conector de Teflon, TP-F - conector de Teflon com ferrule.

3.6.1.2 Cromatografia em fase gasosa acoplada a um detector de ionização de chama (GC-FID) como método para comparação com GC-OF

Utilizou-se a cromatografia em fase gasosa acoplada a um detector de ionização de chama (GC-FID) como método para comparação de resultados. O equipamento usado foi o Gow-Mac Séries 600 com uma coluna capilar *fused silica-suplecowax 10*, Supelco Cat No.

24084 (30 m x 0,32 mm d.i. x 0.5 μ m). Foi usado hélio como gás de arraste, tendo sido implementado o mesmo programa de temperaturas aplicado no método GC-OF.

3.6.1.3 Amostragem de álcoois em ambientes industriais

A amostragem foi realizada num ambiente confinado de uma indústria de solventes e efectuada de acordo com o Método 1405 da NIOSH [17]. Na Tabela 3.18 são apresentados os detalhes experimentais implementados na amostragem de álcoois em ambientes indústrias.

Tabela 3.18 - Condições operacionais do processo de amostragem de álcoois em atmosferas confinadas.

Dispositivo de amostragem	Tubos de adsorvente sólido (<i>coconut shell charcoal</i> , 100 mg/50mg, Supelco Cat No. 24084)
Caudal de amostragem	0,2 L min ⁻¹
Volume total de amostragem	5 L
Tempo de amostragem	25 minutos

As amostras foram desadsorvidas em 1 mL de 2-propanol a 5 % em CS₂.

3.6.1.4 Preparação de soluções padrão

As soluções padrão de 2-propanol, 1-propanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 1-butanol, 3-metil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, ciclohexanol e 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, foram preparadas misturando numa seringa quantidades apropriadas de cada composto. Os reagentes usados, são de elevado grau de pureza (puro ≥ 98.0 %, para o 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona e 3-metil-1-butanol, e puríssimo ≥ 99.0 % para os restantes álcoois testados) disponíveis na Sigma-Aldrich, Cat. No.: 05788, 82090, 19440, 58450, 19420, M32658, 68440, 29100 e 31450, respectivamente. Na Tabela 3.19 são apresentados o nome IUPAC, a fórmula molecular e os nomes triviais referenciados no método 1405 da NIOSH [17], dos 9 álcoois analisados.

Tabela 3.19 - Nome (IUPAC e trivial) e fórmula molecular dos álcoois analisados.

Nome do composto (IUPAC)	Fórmula molecular	Nome trivial
2-Propenol	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	Álcool alílico
1-Propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	n-Propil álcool
2-Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	sec-Butil álcool
2-Metil-1-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	Isobutil álcool
1-Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	n-Butil álcool
3-Metil-1-butanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Isoamil álcool
4-Metil-2-pentanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Metil isobutil carbinol
Ciclohexanol	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	Ciclohexanol
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	Álcool diacetona

3.6.1.5 Resultados e discussão

O desempenho do detector de OF foi avaliado para quantidades diferentes de 9 álcoois e comparado com o método GC-FID. A calibração para ambos os métodos foi obtida utilizando 5 soluções padrão preparadas misturando numa seringa, quantidades apropriadas de cada composto. A Tabela 3.20 mostra as quantidades, em termos mássicos, de cada álcool nas misturas utilizadas nos ensaios de calibração.

Tabela 3.20 - Composição das soluções padrão utilizadas para a calibração de ambos os métodos GC-OF e GC-FID.

Mistura padrão	1	2	3	4	5
Álcool (μg)					
2-Propenol	8,48	16,95	25,43	33,91	42,39
1-Propanol	8,00	16,00	24,00	32,00	40,00
2-Butanol	8,03	16,06	24,09	32,12	40,15
2-Metil-1-propanol	7,97	15,94	23,91	31,88	39,85
1-Butanol	8,06	16,12	24,18	32,24	40,30
3-Metil-1-butanol	7,93	15,86	23,78	31,71	39,64
4-Metil-2-pentanol	7,88	15,76	23,63	31,51	39,39
Ciclohexanol	9,48	18,97	28,45	37,94	47,42
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	9,19	18,38	27,58	36,77	45,96

A Figura 3.32 mostra a diminuição de potência óptica obtida com o método GC-OF para 2-propenol, 1-propanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 1-butanol, 3-metil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, ciclohexanol e 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona.

Os tempos de retenção obtidos com o método proposto foram: 1102 s para o 2-propenol, 1114 s para o 1-propanol, 1142 s para o 2-butanol, 1180 s para o 2-metil-1-propanol, 1214 s para o 1-butanol, 1268 s para o 3-metil-1-butanol, 1306 s para o 4-metil-2-pentanol, 1393 s para o ciclohexanol e 1432 s para o 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona.

A sensibilidade analítica obtida para os 9 álcoois analisados aumenta na seguinte ordem: 2-propenol < 1-propanol < 2-butanol < 2-metil-1-propanol < 1-butanol < 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona < 3-metil-1-butanol < 4-metil-2-pentanol < ciclohexanol.

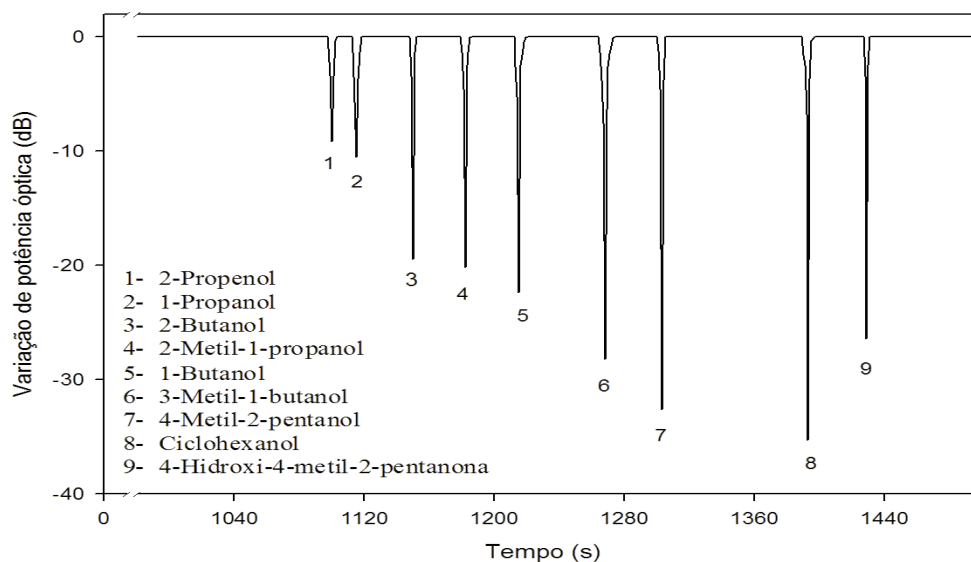


Figura 3.32 - Sinais analíticos obtidos com o método GC-OF para uma mistura padrão de 2-propenol, 1-propanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 1-butanol, 3-metil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, ciclohexanol e 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona.

A sensibilidade do método proposto aumenta como o aumento da temperatura de ebulição dos analitos ($97 - 98\text{ }^{\circ}\text{C} \approx 97 - 98\text{ }^{\circ}\text{C} < 99 - 100\text{ }^{\circ}\text{C} < 107 - 108\text{ }^{\circ}\text{C} < 116 - 118\text{ }^{\circ}\text{C} < 158 - 162\text{ }^{\circ}\text{C} < 130\text{ }^{\circ}\text{C} < 130 - 133\text{ }^{\circ}\text{C} < 160 - 161\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o 2-propenol < 1-propanol < 2-butanol < 2-metil-1-propanol < 1-butanol < 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona < 3-metil-1-butanol < 4-metil-2-pentanol < ciclohexanol, respectivamente o que está de acordo com os resultados obtidos com filmes de sílica porosos. Porém, o álcool 4-hidroxi-4-metil-2-

pentanona com uma temperatura de ebulição entre os 150 °C e os 162 °C apresenta uma sensibilidade analítica inferior ao esperado, o que poderá estar relacionado com o facto deste composto conter na sua estrutura molecular um grupo funcional cetona para além de um grupo álcool. Os álcoois 2-propenol e 1-propanol têm temperaturas de ebulição semelhantes, no entanto apresentam diferentes sensibilidades analíticas, o que poderá ser explicados tendo em conta que a sensibilidade também aumenta com a diminuição da pressão de vapor (2-propenol > 1-propanol): a 20 °C a pressão de vapor do 2-propenol e 1-propanol é 17 mmHg e 15 mmHg, respectivamente. O mesmo comentário, o seja, o aumento da sensibilidade com a diminuição da pressão de vapor dos analitos também é válido para os restantes álcoois analisados, com um valor de pressão de vapor em mmHg a 20 °C de 13; 9; 4,2; 28; 3; 1 e 0,8 para o 2-butanol, o 2-metil-1-propanol, o 1-butanol, o 3-metil-1-butanol, o 4-metil-2-pentanol, o ciclohexanol e o 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, respectivamente.

A diferença mais significativa entre o índice de refacção do revestimento polimérico de PMTFPS (1,383) e o índice de refacção do analito foi de -0,082, obtida para o ciclohexanol (com um índice de refacção de 1,465), sendo que a sensibilidade analítica obtida para este composto é superior em relação à sensibilidade obtida na determinação dos restantes álcoois analisados. No entanto, este parâmetro não é por si só suficiente para explicar as diferenças de sensibilidades obtidas na determinação dos 9 álcoois testados, uma vez que a diferença entre os índices de refacção dos analitos é muito pequena.

As Figuras 3.33 e 3.34 mostram as rectas de calibração obtidas com o método GC-OF e GC-FID respectivamente, para os 9 álcoois testados.

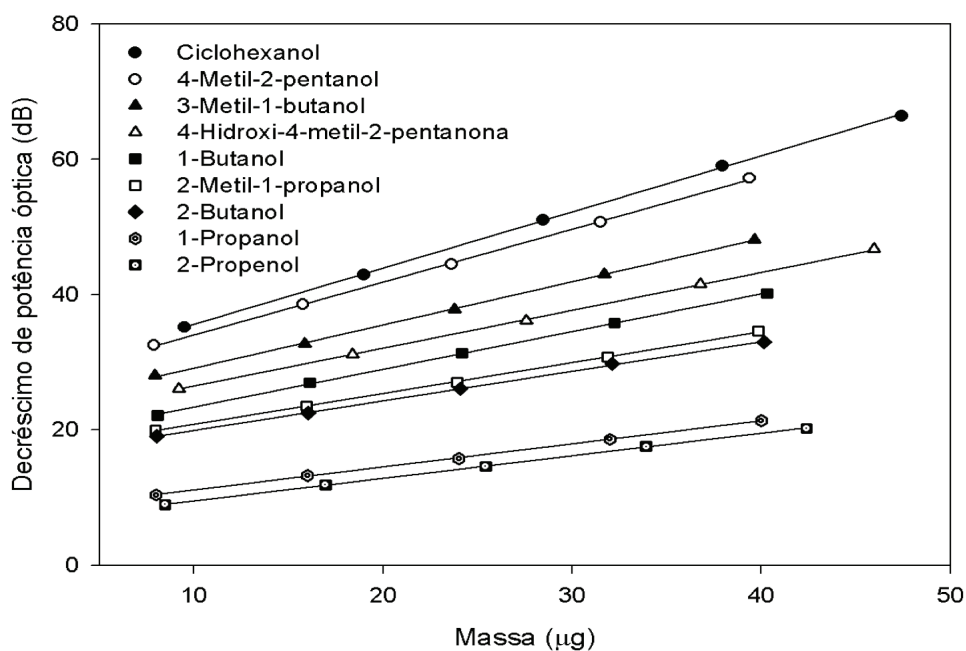


Figura 3.33 - Calibração linear obtida com o método GC-OF para vários álcoois.

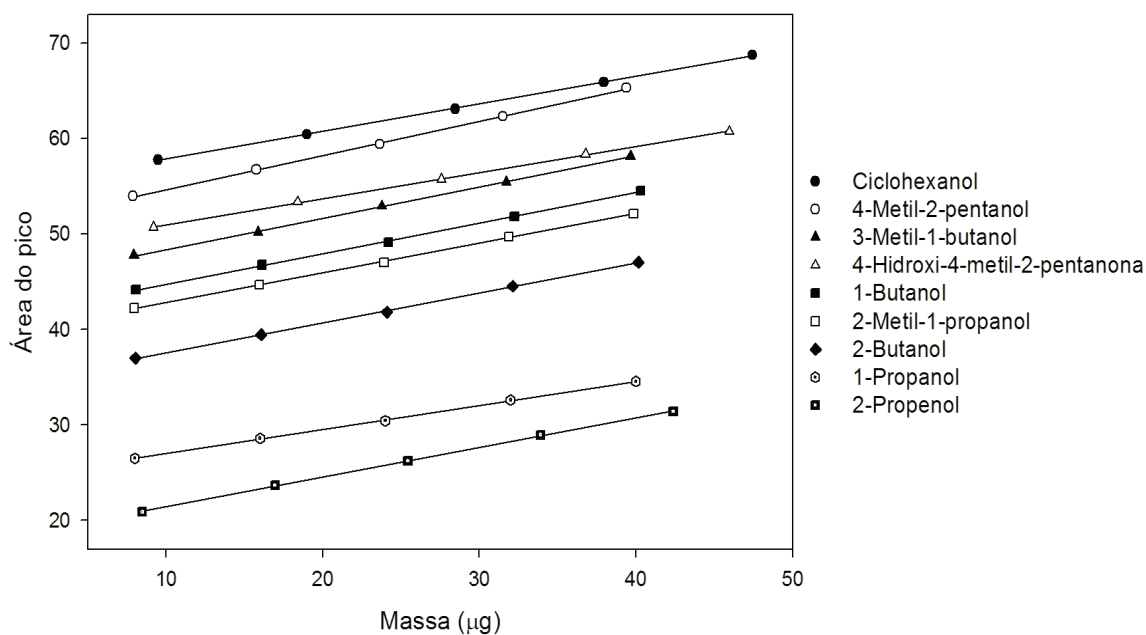


Figura 3.34 - Calibração linear obtida com o método GC-FID para vários álcoois.

Assumindo um modelo linear para a calibração, foram calculados os parâmetros estatísticos para a regressão linear (estimativas do declive com o respectivo desvio padrão,

ordenada na origem com o desvio padrão associado, coeficiente de determinação (r^2), probabilidade (p) e desvio padrão residual ($s_{y/x}$) e encontram-se apresentados na Tabela 3.21.

Os limites de detecção calculados para os 9 álcoois analisados por GC-OF e GC-FID foram, respectivamente, 0,67 e 0,90 μg para o 2-propenol, 0,73 e 0,82 μg para o 1-propanol, 0,88 e 0,93 μg para o 2-butanol, 0,89 e 0,96 μg para o 2-metil-1-propanol, 0,72 e 0,98 μg para o 1-butanol, 0,81 e 0,95 μg para o 3-metil-1-butanol, 0,84 e 0,96 μg para o 4-metil-2-pentanol, 0,76 e 0,86 μg para o ciclohexanol e 0,73 e 0,99 μg para o 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona. Os valores encontrados relativamente ao cálculo do limite de detecção para ambos os métodos são da mesma ordem de grandeza.

Tabela 3.21 - Parâmetros de calibração obtidos para ambos os métodos GC-OF e GC-FID.

Álcoois	Método GC-OF				
	Declive ($\text{dB } \mu\text{g}^{-1}$)	Ordenada na origem (dB)	r^2	p	$s_{y/x}$
2-Propenol	$0,333 \pm 0,003$	$6,19 \pm 0,08$	0,9998	$< 1,28 \times 10^{-6}$	0,07
1-Propanol	$0,341 \pm 0,003$	$7,71 \pm 0,09$	0,9997	$< 1,94 \times 10^{-6}$	0,08
2-Butanol	$0,436 \pm 0,005$	$15,59 \pm 0,13$	0,9996	$< 3,38 \times 10^{-6}$	0,13
2-Metil-1-propanol	$0,459 \pm 0,005$	$16,23 \pm 0,14$	0,9996	$< 3,57 \times 10^{-6}$	0,14
1-Butanol	$0,556 \pm 0,006$	$17,87 \pm 0,16$	0,9997	$< 2,54 \times 10^{-6}$	0,15
3-Metil-1-butanol	$0,637 \pm 0,007$	$22,81 \pm 0,18$	0,9997	$< 2,70 \times 10^{-6}$	0,17
4-Metil-2-pentanol	$0,780 \pm 0,009$	$26,27 \pm 0,23$	0,9996	$< 3,14 \times 10^{-6}$	0,22
Ciclohexanol	$0,828 \pm 0,007$	$27,37 \pm 0,22$	0,9998	$< 1,31 \times 10^{-6}$	0,21
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	$0,562 \pm 0,005$	$20,85 \pm 0,14$	0,9998	$< 1,28 \times 10^{-6}$	0,14
	Método GC-FID				
	Declive ($\text{área } \mu\text{g}^{-1}$)	Ordenada na origem (área)	r^2	p	$s_{y/x}$
2-Propenol	$0,311 \pm 0,003$	$18,33 \pm 0,10$	0,9996	$< 3,10 \times 10^{-6}$	0,09
1-Propanol	$0,251 \pm 0,003$	$24,52 \pm 0,07$	0,9996	$< 2,83 \times 10^{-6}$	0,07
2-Butanol	$0,313 \pm 0,004$	$34,45 \pm 0,10$	0,9996	$< 3,95 \times 10^{-6}$	0,10
2-Metil-1-propanol	$0,311 \pm 0,004$	$39,73 \pm 0,10$	0,9995	$< 4,44 \times 10^{-6}$	0,10
1-Butanol	$0,320 \pm 0,004$	$41,56 \pm 0,11$	0,9995	$< 4,66 \times 10^{-6}$	0,10
3-Metil-1-butanol	$0,328 \pm 0,004$	$45,08 \pm 0,11$	0,9995	$< 4,51 \times 10^{-6}$	0,10
4-Metil-2-pentanol	$0,359 \pm 0,005$	$51,09 \pm 0,12$	0,9995	$< 4,62 \times 10^{-6}$	0,11
Ciclohexanol	$0,288 \pm 0,003$	$54,99 \pm 0,09$	0,9997	$< 1,91 \times 10^{-6}$	0,08
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	$0,272 \pm 0,003$	$48,27 \pm 0,09$	0,9996	$< 3,20 \times 10^{-6}$	0,09

Tendo por base a comparação do desempenho analítico do método proposto (GC-OF) com o GC-FID foram injectadas 10 misturas de quantidades conhecidas de álcoois, tendo sido efectuadas 5 réplicas para cada uma das misturas analisada. Os resultados obtidos para cada método foram calculados a partir das rectas de calibração para cada composto.

Os valores esperados e os resultados obtidos na análise de 2-propenol, 1-propanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 1-butanol, 3-metil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, ciclohexanol e 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona pelos métodos GC-OF e GC-FID encontram-se apresentados em Anexo de forma detalhada, nomeadamente nas Tabelas de A1 a A18 do Anexo.

A comparação global entre os desempenhos analíticos dos 2 métodos pode ser discutida com base na Figura 3.35. O eixo das ordenadas representa os resultados obtidos pelo método proposto e o eixo das abcissas representa os resultados obtidos pelo método GC-FID. Cada ponto no gráfico representa uma única amostra (média de 5 ensaios) analisada por cada um dos métodos.

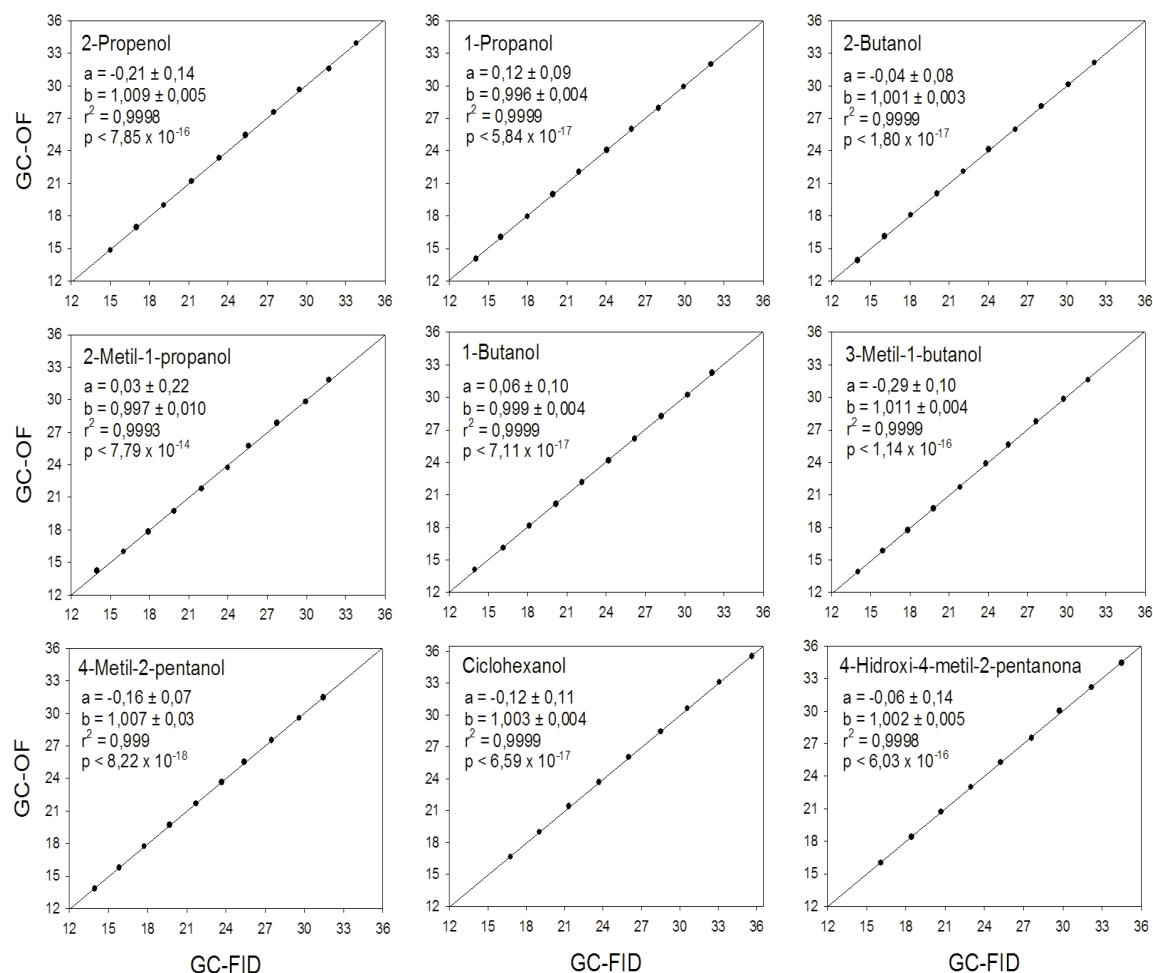


Figura 3.35 - Comparação dos resultados obtidos com o método CG-FID e CG-OF na análise de misturas padrão de álcoois.

Assumindo a hipótese nula (mesma sensibilidade, i.e. declive igual a 1 e nenhum erro sistemático i.e., ordenada na origem igual a 0), foram calculados para os resultados obtidos com ambos os métodos para cada álcool testado, o declive (b), a ordenada na origem (a), r^2 e p da regressão linear. Para todos os álcoois analisados a linha de regressão tem uma ordenada na origem próxima de zero, um declive e um coeficiente de correlação de aproximadamente 1, permitindo concluir que os resultados obtidos com os 2 métodos analíticos não podem ser estatisticamente diferenciados. A confirmação deste argumento foi efectuada por aplicação de uma ANOVA (usando o programa SigmaStat 3.0 [11]) a todos os resultados obtidos na análise de álcoois por GC-OF e GC-FID. O resultado da ANOVA indica, que não existem diferenças estatisticamente significativas ($p = 0,138$; $0,115$; $0,345$; $0,324$; $0,144$; $0,069$; $0,858$; $0,190$ e $0,884$, para 2-propenol, 1-propanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 1-butanol, 3-metil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, ciclohexanol e 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, respectivamente) para os resultados obtidos pelos 2 métodos.

O erro analítico, medido como o desvio padrão residual de ambos os métodos, foi de $0,012\ \mu\text{g}$ para o 2-propenol, $0,057\ \mu\text{g}$ para o 1-propanol, $0,051\ \mu\text{g}$ para o 2-butanol, $0,155\ \mu\text{g}$ para o 2-metil-1-propanol, $0,085\ \mu\text{g}$ para o 1-butanol, $0,095\ \mu\text{g}$ para o 3-metil-1-butanol, $0,106\ \mu\text{g}$ para o 4-metil-2-pentanol, $0,130\ \mu\text{g}$ para o ciclohexanol e $0,074\ \mu\text{g}$ para o 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona.

Foi também avaliado o efeito de possíveis interferentes, nomeadamente CS_2 e 2-propanol, usados como eluentes na desadsorção dos álcoois para análise de amostras reais. No caso do CS_2 não foi obtido nenhum sinal analítico, sugerindo que não há interações entre este composto inorgânico e o filme polimérico, no caso do 2-propanol foi obtido um pico de variação de potência óptica (sinal analítico) aos 1105 segundos, não constituindo interferência na análise de álcoois por GC-OF.

A Tabela 3.22 mostra os resultados obtidos por GC-FID e GC-OF durante a sua aplicação à análise de 5 amostras reais de ar recolhidas numa indústria de solventes.

Tabela 3.22 - Resultados obtidos na análise de 5 amostras reais de ar recolhidas numa indústria de solventes, com os métodos GC-FID e GC-OF.

Álcool	GC-FID				
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
2-Propenol	2,982 ± 0,027	3,039 ± 0,009	3,019 ± 0,010	3,088 ± 0,015	2,874 ± 0,024
1-Propanol	3,979 ± 0,026	4,041 ± 0,021	4,093 ± 0,006	3,980 ± 0,011	4,179 ± 0,020
2-Butanol	6,440 ± 0,019	6,400 ± 0,016	6,519 ± 0,012	6,513 ± 0,023	6,568 ± 0,026
2-Metil-1-propanol	4,403 ± 0,038	4,456 ± 0,018	4,569 ± 0,025	4,539 ± 0,015	4,192 ± 0,034
1-Butanol	8,035 ± 0,018	8,104 ± 0,016	7,996 ± 0,014	7,918 ± 0,021	7,836 ± 0,022
3-Metil-1-butanol	3,160 ± 0,019	3,135 ± 0,011	3,273 ± 0,009	3,099 ± 0,014	3,134 ± 0,027
4-Metil-2-pentanol	4,610 ± 0,019	4,586 ± 0,011	4,720 ± 0,008	4,551 ± 0,014	4,585 ± 0,026
Ciclohexanol	5,677 ± 0,021	5,651 ± 0,012	5,798 ± 0,009	5,612 ± 0,015	5,649 ± 0,029
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	6,877 ± 0,019	6,854 ± 0,011	6,987 ± 0,008	6,819 ± 0,014	6,852 ± 0,026
Álcool	GC-OF				
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
2-Propenol	2,987 ± 0,025	3,041 ± 0,008	3,022 ± 0,009	3,086 ± 0,014	2,887 ± 0,022
1-Propanol	3,990 ± 0,019	4,036 ± 0,016	4,075 ± 0,004	3,991 ± 0,008	4,138 ± 0,015
2-Butanol	6,432 ± 0,014	6,402 ± 0,012	6,490 ± 0,009	6,486 ± 0,017	6,527 ± 0,019
2-Metil-1-propanol	4,385 ± 0,017	4,409 ± 0,008	4,461 ± 0,011	4,447 ± 0,007	4,289 ± 0,016
1-Butanol	8,011 ± 0,010	8,050 ± 0,009	7,990 ± 0,008	7,946 ± 0,011	7,900 ± 0,012
3-Metil-1-butanol	3,166 ± 0,010	3,154 ± 0,005	3,222 ± 0,004	3,135 ± 0,007	3,153 ± 0,013
4-Metil-2-pentanol	4,721 ± 0,008	4,711 ± 0,004	4,767 ± 0,004	4,696 ± 0,006	4,711 ± 0,011
Ciclohexanol	5,500 ± 0,007	5,491 ± 0,004	5,544 ± 0,003	5,477 ± 0,005	5,490 ± 0,010
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	6,887 ± 0,011	6,874 ± 0,006	6,951 ± 0,005	6,853 ± 0,008	6,873 ± 0,015

O valor da concentração obtido para os 9 álcoois analisados em cada amostra de ar (2-propenol, 1-propanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 1-butanol, 3-metil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, ciclohexanol e 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona) é bastante inferior ao limite de exposição ocupacional recomendado pela NIOSH: 5 mgm⁻³ para o 2-propenol [18], 500 mgm⁻³ para o 1-propanol [19], 305 mgm⁻³ para o 2-butanol [20], 150 mgm⁻³ para o 2-metil-1-propanol [21], 150 mgm⁻³ para o 1-butanol [22], 360 mgm⁻³ para o 3-metil-1-butanol [23], 100 mgm⁻³ para o 4-metil-2-pentanol [24], 200 mgm⁻³ para o ciclohexanol [25] e 240 mgm⁻³ para o 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona [26].

3.6.2 Cromatografia em fase gasosa acoplada a um detector de fibra óptica (GC-OF) para especiação de hidrocarboneto aromáticos (BTEX)

3.6.2.1 Montagem experimental e detalhes analíticos da metodologia GC-OF

A montagem experimental utilizada na especiação de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) pelo método GC-OF é relativamente semelhante à montagem experimental utilizada na implementação do método GC-OF para determinação de álcoois, sobretudo em termos de configuração instrumental. No entanto o dispositivo analítico GC-OF desenvolvido para a determinação de BTEX apresenta algumas particularidades instrumentais que o distinguem do dispositivo descrito anteriormente no ponto 3.6.1.1. Essas diferenças encontram evidenciadas na Figura 3.36, tendo por base a montagem experimental esquematizada na Figura 3.31 e que consistem em termos gerais nos seguintes itens:

- a) coluna cromatográfica: a componente de GC é constituída por uma coluna capilar *fused silica-suplecowax*, Supelco Cat No. 24211 (30 m x 0,32 mm d.i. x 1,0 µm, 100% PEG) conectada à porta de injeção do GC e ao tubo analítico (AT) da componente OF;
- b) condições operacionais e programa de temperatura: temperatura do injector (I) a 250 °C; o gás de arraste utilizado foi He a um caudal constante de 2,6 mL min⁻¹; o programa de temperaturas no cromatógrafo foi o seguinte: temperatura inicial da coluna 40 °C mantida durante 10 minutos; velocidade do programa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹; temperatura final de 230 °C;
- c) tipo de fibra óptica: OF monomodo com diâmetros do núcleo e do revestimento de 9 e 125 µm, respectivamente, tendo sido utilizado um acoplador óptico (OC) direccional de 3 canais;
- d) material transdutor e tamanho da zona sensível: o revestimento passivo da extremidade da OF do cordão óptico sem conector foi removido num comprimento de 25,0 mm; sobre esta secção OF foi depositado um filme de polidimetilsiloxano (PDMS), pela técnica de pulverização;

- e) comprimento do tubo analítico: a fibra revestida com material polimérico foi colocada dentro de um tubo de vidro de 7,2 cm de comprimento com um estrangulamento (NR) de alguns milímetros (AT, tubo analítico);
- f) tipo de laser e detector óptico: a componente de detecção inclui um díodo laser, com comprimento de onda de 1550 nm da Oz Optics e um fotodiodo (F) com detector de InGaAs (POM-300-IR) para comprimentos de onda entre 800 nm e 1650 nm também da Oz Optics.

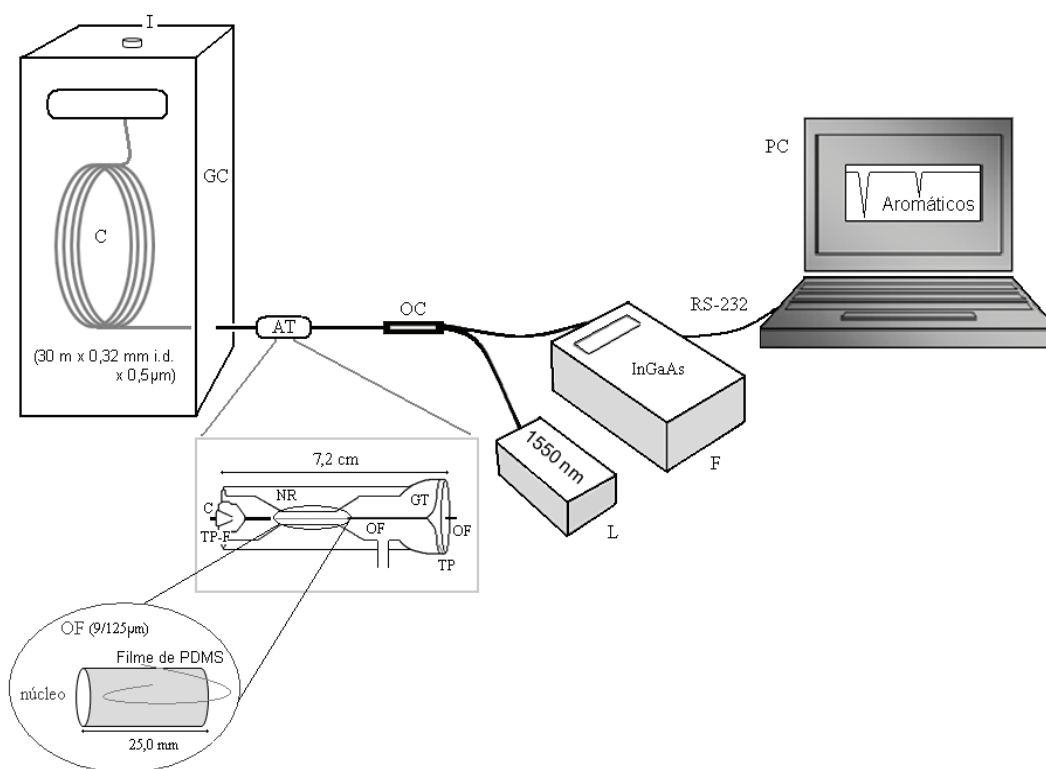


Figura 3.36 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada na especificação de BTEX pelo método GC-OF; AT - tubo analítico, C - coluna capilar, F - fotodetector, GC - cromatógrafo de gás, GT - tubo de vidro, I - injetores, L - laser, NR - estrangulamento do tubo analítico, OC - acoplador óptico, OF - fibra óptica, PC - computador para aquisição e processamento dos resultados, TP - conector de Teflon, TP-F - conector de Teflon com ferrule.

3.6.2.2 Cromatografia em fase gasosa acoplada a um detector de ionização de chama (GC-FID) como método para comparação com GC-OF

A metodologia GC-FID recomendada no método 1501 pela NIOSH [12] foi implementada num Gow-Mac Séries 600 com uma coluna capilar *fused silica-suplecowax*, Supelco Cat No. 24211 (30 m x 0,32 mm d.i. x 1,0 μm , 100 % PEG). O programa de temperaturas usado foi o mesmo que o estabelecido na metodologia GC-OF, sendo a temperatura do detector (FID) de 300 °C.

Os padrões injectados foram obtidos a partir de uma solução padrão de uma mistura de tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno, 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada composto em metanol (Supelco Cat No. 47504).

3.6.2.3 Amostragem de aromáticos em ambientes industriais

A amostragem foi efectuada numa indústria de solventes, segundo o método 1501 da NIOSH [12] e os detalhes experimentais foram já anteriormente descritos.

3.6.2.4 Resultados e Discussão

Os hidrocarbonetos aromáticos testados mostraram um tempo de retenção diferente, conferindo elevado potencial ao dispositivo analítico desenvolvido para especiação de aromáticos. A Figura 3.37 mostra a diminuição de potência óptica e os tempos de retenção (TR) obtidos com o método proposto para uma mistura de benzeno (TR = 181 s), tolueno (TR = 355 s), etilbenzeno (TR = 542 s), *p*-xileno (TR = 632 s), *m*-xileno (TR = 679 s) e *o*-xileno (TR = 781 s). Os tempos de retenção obtidos com o método GC-FID para a mesma solução padrão foram 210 s para o benzeno, 373 s para o tolueno, 601 s para o etilbenzeno, 649 s para o *p*-xileno, 667 s para o *m*-xileno e 754 s para o *o*-xileno.

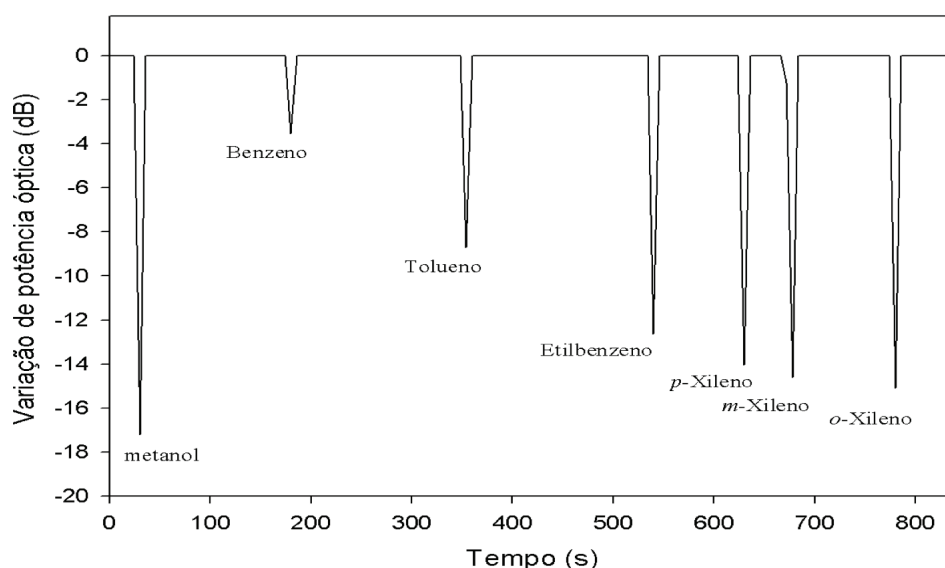


Figura 3.37 - Decréscimo de potência óptica em função do tempo obtido pelo método GC-OF para uma mistura padrão de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno.

Os tempos de retenção individual e total, obtidos para ambos os métodos, são aproximadamente os mesmos, uma vez que foram utilizadas as mesmas condições cromatográficas. O solvente (metanol) não mostra nenhuma interferência no processo cromatográfico uma vez que produz um pico a um tempo de retenção de ~ 20 s.

Na Figura 3.37 podem também ser observadas variações de potência óptica de aproximadamente 16 dB, evidenciando a elevada capacidade de detecção do método desenvolvido para especificação de hidrocarbonetos aromáticos.

Comparando a Figura 3.37 com a Figura 3.24 do ponto 3.5.2 referente aos resultados obtidos na análise de BTEX utilizando um sensor de OF para monitorização remota e *in situ* deste tipo de compostos, pode verificar-se que são muito semelhantes. Tal poderá ser explicado tendo em conta que o tipo de detector usado nas duas metodologias subjacentes a estas Figuras é também muito semelhante: fibra óptica revestida com um filme polimérico. Da análise conjunta destas Figuras pode ainda verificar-se que o sensor de OF, apresentado no ponto 3.5, revela vantagens analíticas relativamente ao método GC-OF para especificação de aromáticos. Nomeadamente o tempo total de análise de BTEX pelo sensor de OF é de 540 segundos, sendo a análise deste tipo de compostos efectuada em 800 segundos pelo método GC-OF.

A Figura 3.38 mostra as rectas de calibração obtidas para cada um dos compostos testados, injectando quantidades apropriadas de 5 misturas padrão de hidrocarbonetos aromáticos, com o método GC-OF. As rectas de calibração obtidas na determinação de BTEX pelo método GC-FID foram já apresentadas na Figura 3.26.

Da observação da Figura 3.38 é possível verificar que o método proposto apresenta diferentes sensibilidades para os 6 hidrocarbonetos aromáticos analisados.

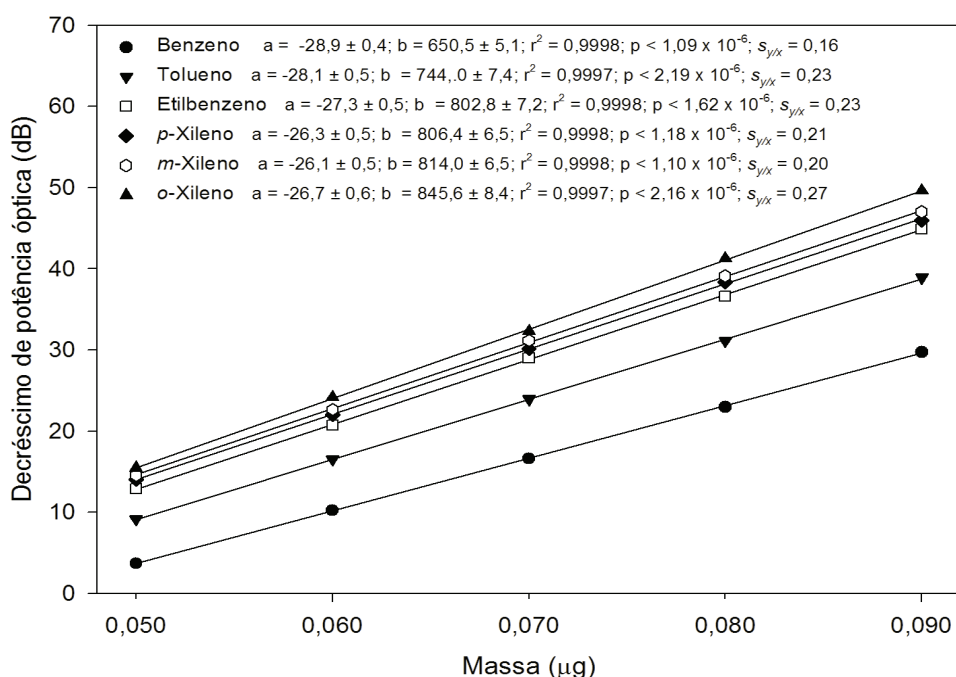


Figura 3.38 - Calibração linear obtida com o método GC-OF, para injeções de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno entre 0,05 e 0,09 μg.

A sensibilidade analítica do método aumenta com o aumento do ponto de ebulição dos compostos e a diminuição da pressão (Tabela 3.23), tal como verificado para os sensores de OF desenvolvidos para monitorização de aromático. O detector de OF foi construído tendo por base o mecanismo óptico de detecção desenvolvido nos sensores de OF para determinação de compostos voláteis, apresentados nos pontos 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 deste capítulo.

Tabela 3.23 - Temperatura de ebulição e pressão de vapor dos compostos aromáticos analisados pelo método GC-OF e respectiva sensibilidade analítica.

Hidrocarboneto aromático	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (mmHg a 25 °C)	Sensibilidade (dB µg ⁻¹)
Benzeno	80,1	95,2	650,5
Tolueno	110,6	28,4	744,0
Etilbenzeno	136,2	9,6	802,8
<i>p</i> -Xileno	138,4	8,8	806,4
<i>m</i> -Xileno	139,1	8,4	814,0
<i>o</i> -Xileno	144,4	6,7	845,6

Os limites de detecção obtidos para os 6 hidrocarbonetos aromáticos analisados por GC-FID e GC-OF foram, respectivamente, 1,6 e 0,7 ng para o benzeno, 1,5 e 0,9 ng para o tolueno, 1,2 ng e 0,9 ng para o etilbenzeno, 1,3 e 0,8 para *p*-xileno, 1,7 e 0,8 ng para o *m*-xileno e 2,0 e 0,9 ng para *o*-xileno.

Para avaliar e comparar o desempenho analítico do método proposto (GC-OF) com o método GC-FID, foram injectadas 10 quantidades diferentes de uma mistura padrão de hidrocarbonetos aromáticos. Os resultados obtidos pelos métodos GC-FID e GC-OF, conjuntamente com o valor esperado (calculado a partir da quantidade conhecida injectada), são apresentados na Figura 3.39.

As Tabelas de A19 a A30 do Anexo mostram de forma mais pormenorizada os resultados obtidos na análise das 10 misturas de BTEX pelos métodos GC-OF e GC-FID.

A ANOVA aplicada aos resultados obtidos indica que não existem diferenças estatisticamente significativas ($p = 0,943; 0,974; 0,657; 0,769; 0,871$ e $0,429$, para o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, o *p*-xileno, o *m*-xileno e o *o*-xileno, respectivamente) dos resultados obtidos pelos dois métodos. Embora exista uma diferença significativa ($p < 0,001$) para os efeitos dos diferentes níveis de quantidade do valor esperado, os resultados obtidos pelos 2 métodos não dependem ($p = 0,615; 0,916; 0,962; 0,483; 0,773$ e $0,643$, para o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, o *p*-xileno, o *m*-xileno e o *o*-xileno, respectivamente) da quantidade em análise.

O erro analítico, medido como o desvio padrão residual de ambos os métodos, foi de $4,8 \times 10^{-4}$, $8,0 \times 10^{-4}$, $9,0 \times 10^{-4}$, $7,6 \times 10^{-4}$, $6,6 \times 10^{-4}$ e $5,9 \times 10^{-4}$ µg para o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, o *p*-xileno, o *m*-xileno e o *o*-xileno, respectivamente.

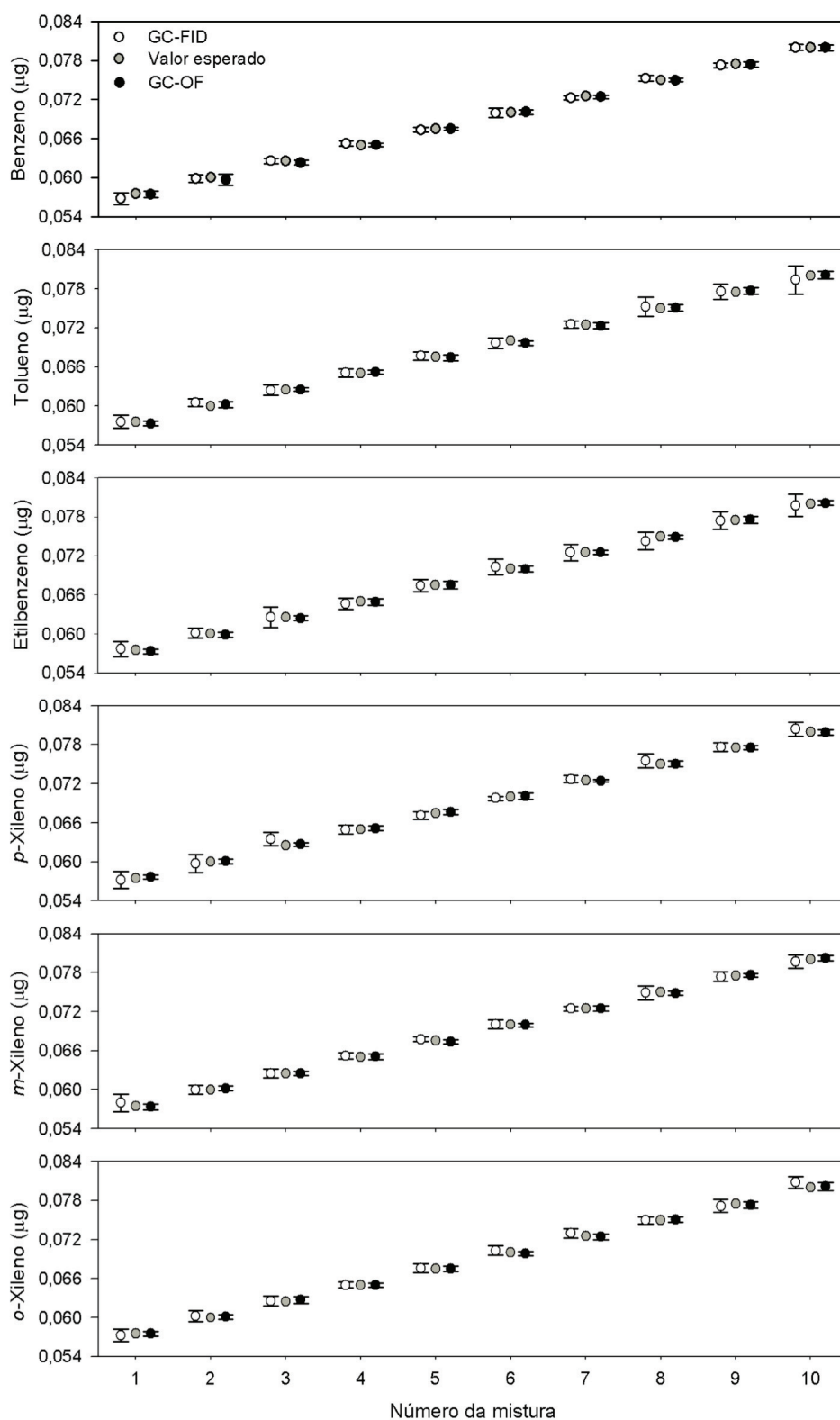


Figura 3.39 - Comparação dos resultados obtidos com os métodos CG-FID e CG-OF para hidrocarboneto aromáticos.

Os 2 métodos analíticos em estudo foram também aplicados à análise de 5 amostras reais de ar recolhidas numa indústria de solventes. Nas Figuras 3.40 e 3.41 são apresentados a título de exemplo os resultados obtidos na análise da amostra 1, referente ao ar do ambiente interior de uma indústria, pelo método GC-OF e GC-FID, respectivamente.

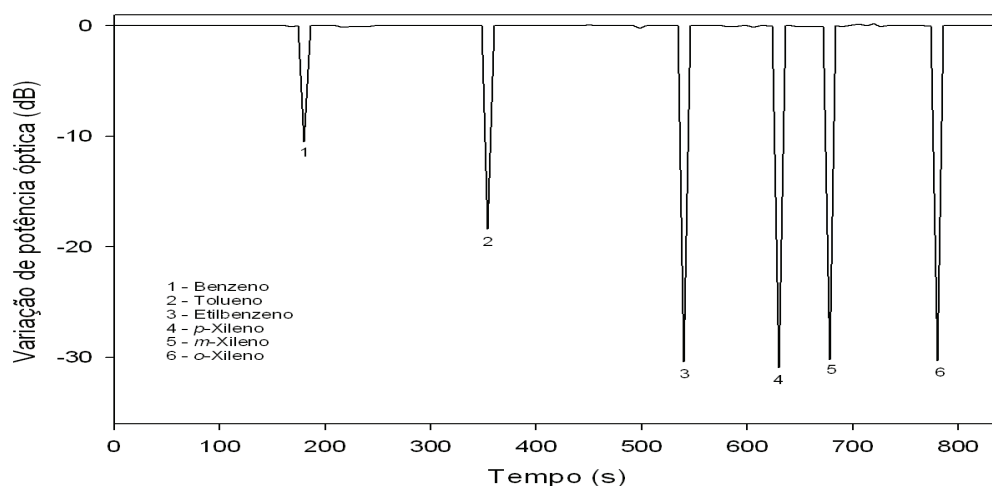


Figura 3.40 - Variação de potência óptica obtida para a amostra 1 de ar de um ambiente industrial com o método GC-OF.

As Figura 3.40 e 3.41 apresentam diferentes aspectos gráficos, principalmente devido à diferente forma e natureza do sinal analítico de cada uma das metodologias (GC-OF e GC-FID) e às ligeiras diferenças nos tempos de retenção de cada composto aromático detectado.

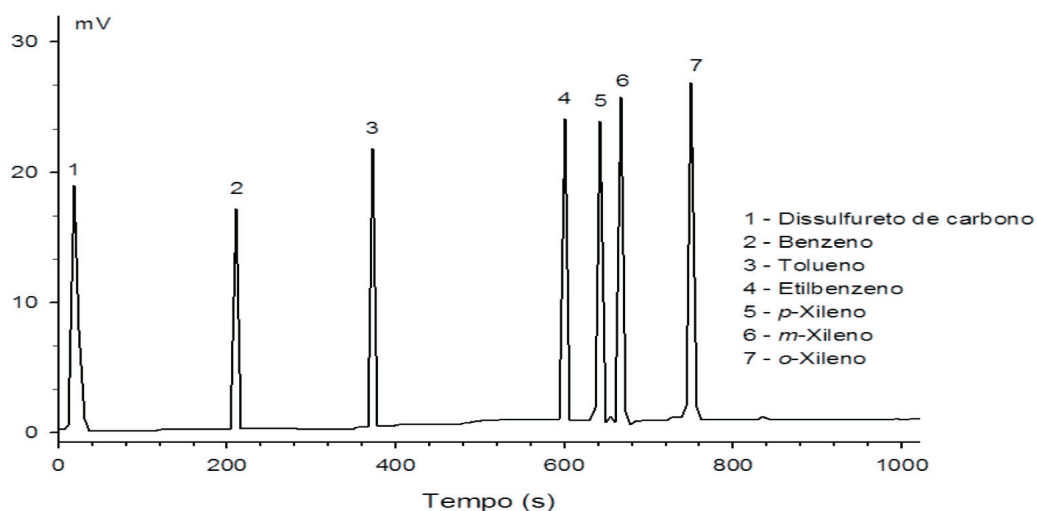


Figura 3.41 - Cromatograma obtido para a amostra 1 de ar de um ambiente industrial com o método GC-FID.

A Tabela 3.24 mostra os resultados obtidos para 5 amostras de ar do ambiente industrial em estudo.

Tabela 3.24 - Resultados obtidos para 5 amostras de ar de uma indústria de solventes portuguesa com os métodos GC-FID e GC-OF.

	GC-FID	GC-OF
Amostra	Benzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
1	$0,01342 \pm 0,00006$	$0,01217 \pm 0,0005$
2	$0,01338 \pm 0,00007$	$0,01209 \pm 0,00001$
3	$0,01378 \pm 0,00003$	$0,01193 \pm 0,00001$
4	$0,01523 \pm 0,00005$	$0,01208 \pm 0,00004$
5	$0,01334 \pm 0,00008$	$0,01202 \pm 0,00003$
	Tolueno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
1	$0,01368 \pm 0,00003$	$0,01252 \pm 0,00002$
2	$0,01376 \pm 0,00003$	$0,01263 \pm 0,00003$
3	$0,01383 \pm 0,00001$	$0,01242 \pm 0,00004$
4	$0,01371 \pm 0,00005$	$0,01246 \pm 0,00001$
5	$0,01393 \pm 0,00003$	$0,01260 \pm 0,00003$
	Etilbenzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
1	$0,01477 \pm 0,00006$	$0,01438 \pm 0,00003$
2	$0,01464 \pm 0,00005$	$0,01385 \pm 0,00001$
3	$0,01501 \pm 0,00004$	$0,01408 \pm 0,00004$
4	$0,01500 \pm 0,00007$	$0,01389 \pm 0,00001$
5	$0,01322 \pm 0,00008$	$0,01416 \pm 0,00002$
	<i>p</i> -Xileno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
1	$0,01429 \pm 0,00006$	$0,01420 \pm 0,00001$
2	$0,01438 \pm 0,00003$	$0,01418 \pm 0,00005$
3	$0,01457 \pm 0,00004$	$0,01419 \pm 0,00004$
4	$0,01452 \pm 0,00002$	$0,01416 \pm 0,00004$
5	$0,01395 \pm 0,00006$	$0,01411 \pm 0,00006$
	<i>m</i> -Xileno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
1	$0,01417 \pm 0,00005$	$0,01389 \pm 0,00003$
2	$0,01434 \pm 0,00004$	$0,01386 \pm 0,00005$
3	$0,01407 \pm 0,00004$	$0,01385 \pm 0,00001$
4	$0,01387 \pm 0,00005$	$0,01388 \pm 0,00003$
5	$0,01366 \pm 0,00006$	$0,01386 \pm 0,00005$
	<i>o</i> -Xileno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
1	$0,01305 \pm 0,00006$	$0,01360 \pm 0,00003$
2	$0,01317 \pm 0,00002$	$0,01355 \pm 0,00002$
3	$0,01313 \pm 0,00002$	$0,01351 \pm 0,00004$
4	$0,01327 \pm 0,00003$	$0,01359 \pm 0,00001$
5	$0,01400 \pm 0,00002$	$0,01353 \pm 0,00002$

Os valores obtidos são consideravelmente inferiores aos limites de exposição ocupacional recomendados para o benzeno ($3,19 \text{ mg m}^{-3}$), o tolueno ($3,77 \text{ mg m}^{-3}$), o

etilbenzeno ($4,34 \text{ mg m}^{-3}$), o *p*-xileno ($4,34 \text{ mg m}^{-3}$), o *m*-xileno ($4,34 \text{ mg m}^{-3}$) e o *o*-xileno ($4,34 \text{ mg m}^{-3}$) pela NIOSH [12].

Comparando os resultados obtidos com o método GC-OF e GC-FID na análise BTEX em amostras reais com os resultados apresentados na Tabela 3.17 (ponto 3.5.2) referentes à monitorização *in situ* de BTEX através de um sensor de OF (usando também o método GC-FID como metodologia de referência) pode verificar-se que os resultados obtidos nos dois estudos são relativamente diferentes. O motivo desta diferença nos resultados, considerando sobretudo as análises por GC-FID como termo comparativo, uma vez que as metodologias OF utilizadas nos dois estudos são diferentes, reside no facto das amostras analisadas não terem sido recolhidas exactamente no mesmo ambiente industrial, nem no mesmo período temporal.

Para testar o método proposto para compostos interferentes que poderiam estar presentes nas atmosferas das áreas confinadas do ambiente industrial, foi avaliado o efeito de álcoois (metanol, etanol, 2-propanol, n-propanol e n-butanol) e éter (éter de etilo) no sinal analítico. Todos os compostos testados produzem um pico, mas num tempo de retenção analítico diferente nomeadamente 20 s para o metanol, 46 s para o etanol, 81 s para o 2-propanol, 95 s para o n-propanol, 115 s para o éter de etilo e 158 s para o n-butanol. Também foram avaliadas as potenciais interferências do CS_2 no método desenvolvido para análise de aromáticos, uma vez que este composto foi usado para desadsorção das amostras. Porém não se obteve resposta analítica para o CS_2 , concluindo-se portanto que também não interfere no método desenvolvido.

3.7 Conclusões

Da análise conjugada de todos os resultados apresentados e discutidos ao longo deste capítulo sobre a aplicação da tecnologia de fibra óptica (OF) na monitorização de compostos orgânicos voláteis (VOCs) pode-se concluir:

O sensor de OF baseado num revestimento de PMTFPS (ponto 3.2) evidenciou elevado potencial e características analíticas adequadas para a detecção de VOCs, nomeadamente o benzeno, o tolueno, o clorofórmio, o tetracloreto de carbono, o ciclohexano, o pentano, o hexano, o acetato de etilo, o butanol, o etanol, o propanol e o

metanol. O tempo de resposta obtido para o sensor de OF variou entre os 10 e os 30 segundos, o que constitui uma vantagem analítica notável.

O sensor de OF baseado num revestimento polimérico de PDMS a operar a um comprimento de onda de 1550 nm (ponto 3.3), apresentou um bom desempenho analítico na determinação de etilbenzeno, xileno, heptano, octano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, etanol e butanol, com uma sensibilidade analítica máxima de $0,3 \text{ dB } \mu\text{g}^{-1}$ obtida na análise de butanol.

O sensor de OF para especiação de BTX (ponto 3.4) apresentou elevada selectividade e sensibilidade analítica, tendo sido detectadas variações de potência óptica de cerca de 14 dB durante a análise de uma mistura de $0,04 \mu\text{g}$ de BTX a 650 nm o que evidencia o elevado potencial analítico do sensor para monitorização deste tipo de compostos. O sensor desenvolvido apresentou um desempenho analítico comparável a outras metodologias de referência para análise de BTX, nomeadamente o método GC-FID.

Ao nível da monitorização *in situ*, foi desenvolvido um sensor de OF que permite a monitorização remota de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno (BTEX) em ambientes industriais (ponto 3.5). Uma das principais vantagens do sistema desenvolvido consiste na monitorização de poluentes a uma distância máxima de 60 metros do local de análise/amostragem. O sensor apresentou um elevado desempenho analítico para determinação de BTEX, com elevada linearidade da resposta analítica e limites de detecção na ordem de alguns nanogramas. Reduzidas exigências de segurança, elevada portabilidade e facilidade de montagem, foram também características analíticas verificadas para este sistema, que poderá ser também vantajoso para realização de leituras contínuas dos níveis de concentração de BTEX em acções de controlo ambiental, quer em atmosferas industriais quer na monitorização da qualidade do ar em geral.

A metodologia analítica desenvolvida baseada em cromatografia de gás acoplada a um detector de fibra óptica (GC-OF) (ponto 3.6.1) apresentou uma linearidade e estabilidade do sinal analítico adequadas para análise de álcoois de forma precisa. O sistema analítico desenvolvido apresentou elevada aplicabilidade para a análise de álcoois em amostras reais, com um desempenho analítico muito semelhante à metodologia GC-FID. Porém, o método GC-OF constitui uma excelente alternativa ao método GC-FID para especiação de álcoois em áreas confinadas devido à facilidade de operação e baixo custo do equipamento.

A metodologia GC-OF apresentou ainda um desempenho analítico adequado para análise hidrocarbonetos aromáticos, nomeadamente BTEX (ponto 3.6.2), comparável ao desempenho analítico obtido para a metodologia de referência GC-FID. Os valores obtidos na análise de BTEX, em amostras de ar de um ambiente industrial pelos métodos GC-OF e GC-FID, foram consideravelmente inferiores aos limites de exposição ocupacional recomendados para o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, o *p*-xileno, o *m*-xileno e o *o*-xileno pela NIOSH.

3.8 Referências

- [1] EPA, Technology Transfer Network, *Air Toxics Website*, benzene, <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/benzene.html>. Acedido em 05/06/2008.
- [2] A. R. Schnatter, K. Rosamilia, N. C. Wojcik, Review of the literature on benzene exposure and leukemia subtypes, *Chemico-Biological Interactions* **2005**, 153-154, 9-21.
- [3] C. Elosúa, C. Bariáin, I. R. Matías, F. J. Arregui, A. Luquin, M. Laguna, Volatile alcoholic compounds fibre optic nanosensor, *Sensors and Actuators B* **2006**, 115, 444-449.
- [4] M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo, Construction and evaluation of a gold-deposited optical fiber sensor system for measurements of refractive indices of alcohols, *Sensors and Actuators A* **2004**, 111, 252-259.
- [5] F. Abdelmalek, J. M. Chovelon, M. Lacroix, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, Optical fibre sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol-gel, *Sensors and Actuators B* **1999**, 56, 234-242.
- [6] A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Veilla, H. Gagnaire, Chemical vapour sensing by surface plasmon resonance optical fibre coated with fluoropolymer, *Analytica Chimica Acta* **1997**, 337, 225-232.
- [7] A. Abdelghani, N. Jaffrezic-Renault, SPR fibre sensor sensitised by fluorosiloxane polymers, *Sensors and Actuators B* **2001**, 74, 117-123.
- [8] Y. Ueno, T. Horiuchi, O. Niwa, H-S. Zhou, T. Yamada and I. Honma, Portable automatic BTX measurement system with microfluidic device using mesoporous silicate adsorbent with nano-sized pores, *Sensors and Actuators B* **2003**, 95, 282-286.

- [9] C. A. Bruckner, R. E. Synovec, Gas chromatographic sensing on an optical fiber by mode-filtered light detection, *Talanta* **1996**, *43*, 901-907.
- [10] R. Caulcutt, R. Boddy, *Statistics for Analytical Chemists*, Chapman and Hall Ltd, London, **1983**.
- [11] SigmaStat 3.0 (Statistic Software for Windows), Jandel Scientific, Erkrath, Germany, **1994**.
- [12] Hydrocarbons aromatic: Method 1501, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Ed., Issue 3, DHHS (NIOSH) Publication, Washington D.C., **2003**.
- [13] C. Bariáin, I. Matías, I. Romeo, J. Garrido, M. Laguna, Behavioral experimental studies of a novel vapochromic material towards development of optical fiber organic compounds sensor, *Sensors and Actuators B* **2001**, *76*, 25-31.
- [14] C. Elosua, C. Bariain, I. R. Matias, A. Rodriguez, E. Colacio, A. Salinas-Castillo, A. Segura-Carretero, A. Fernandez-Gutiérrez, Pyridine vapors detection by na optical fibre sensor, *Sensors* **2008**, *8*, 847-859.
- [15] L. I. B. Silva, T. A. P Rocha-Santos, A. C. Duarte, Optical fiber analyzer for *in situ* determination of nitrous oxide in workplace environments, *Journal of Environmental Monitoring* **2009**, *in press*.
- [16] C. Alves, C. Pio, Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera, *Química Nova* **2006**, *29*, 477-488.
- [17] Alcohols Combined: Method 1405, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Ed., Issue 3, DHHS (NIOSH) Publication, Washington D.C., **2003**.
- [18] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, <http://www.cdc.gov/Niosh/npg/npgd0017.html>.
Acedido em 17/06/2008.
- [19] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, <http://www.cdc.gov/Niosh/npg/npgd0533.html>.
Acedido em 17/06/2008.
- [20] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, <http://www.cdc.gov/NIOSH/npg/npgd0077.html>.
Acedido em 17/06/2008.
- [21] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, <http://www.cdc.gov/NIOSH/npg/npgd0352.html>.
Acedido em 17/06/2008.

- [22] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0076.html>.
Acedido em 17/06/2008.
- [23] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, <http://www.cdc.gov/NIOSH/npg/npgd0349.html>.
Acedido em 17/06/2008.
- [24] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0422.html>.
Acedido em 17/06/2008.
- [25] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, <http://www.cdc.gov/NIOSH/npg/npgd0165.html>.
Acedido em 17/06/2008.
- [26] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, <http://www.cdc.gov/NIOSH/npg/npgd0178.html>.
Acedido em 17/06/2008.

4. Modelização da resposta analítica dos sensores de fibra óptica (OF)

4.1 Introdução

Em Química Analítica, mais concretamente no processo de quantificação, a calibração é normalmente a operação que determina a relação funcional entre os sinais observados ou a intensidade da resposta y (variável dependente) e a quantidade ou concentração de analito x (variável independente). A correspondente representação gráfica desta operação aplicada a um determinado analito é designada como curva de calibração [1, 2]. A calibração inclui não só a selecção do modelo, isto é, a especificação da respectiva forma funcional, a estimativa dos parâmetros do modelo e erros associados mas também a validação do modelo escolhido [2].

No desenvolvimento de sensores químicos, e à semelhança de outras técnicas de quantificação, a calibração é uma operação essencial sob o ponto de vista analítico, uma vez que o desempenho do método desenvolvido pode ser avaliado pela estimativa das respectivas figuras de mérito, nomeadamente, a sensibilidade, gama trabalho, linearidade, limite de detecção, precisão e exactidão. As figuras de mérito são, portanto, os indicadores quantitativos do tipo de desempenho analítico do método [3] e estão directamente associadas à calibração.

Nos sensores químicos de fibra óptica (OF) desenvolvidos para monitorização de compostos orgânicos voláteis (VOCs) utilizando filmes poliméricos depositados na parte terminal da OF, a resposta do sensor apresenta uma forma aparentemente sigmoideal como sugerida na Figura 4.1, na qual é observada uma zona de mudança rápida de sinal analítico, centrada entre zonas de mudança de sinal analítico pouco acentuadas. Até determinadas concentrações de analito o sistema permanece essencialmente latente, produzindo variações de resposta sem interesse prático para Química Analítica. Para valores mais elevados de concentração ou quantidade de analito, nomeadamente a partir de determinado valor máximo é observada uma zona de resposta praticamente constante para a qual o sistema atinge um *plateau* máximo em termos de capacidade de detecção e a partir da qual se atinge também uma zona sem interesse prático para Química Analítica.

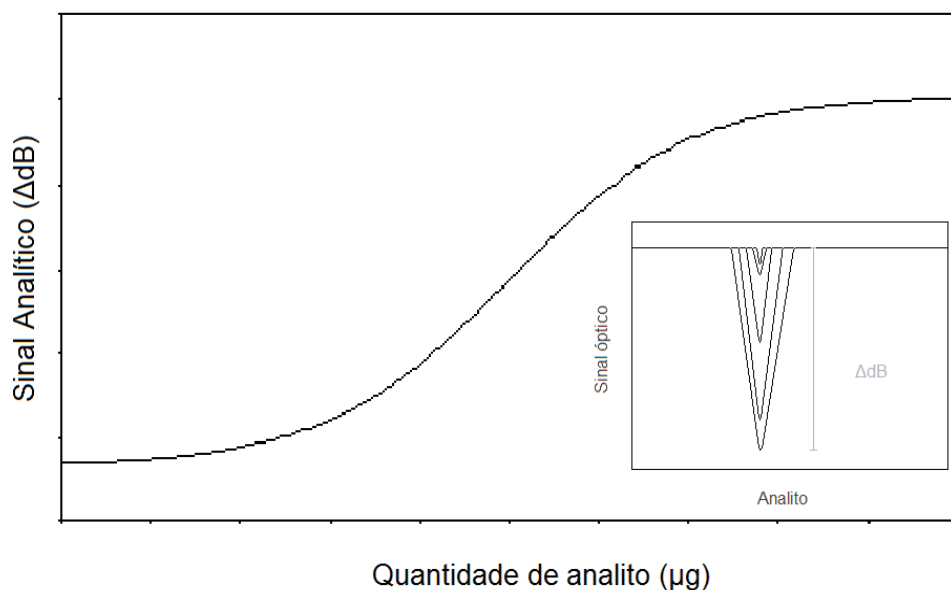


Figura 4.1 - Aspecto geral da resposta observada para sensores de fibra óptica.

Na grande maioria dos casos de utilização de sensores de OF para monitorização de compostos orgânicos voláteis, apenas a zona linear da resposta do sensor é usada posteriormente para fins de calibração do dispositivo analítico e cálculo das respectivas figuras de mérito, tais como o limite de detecção e a sensibilidade [4-7]. No entanto a utilização do modelo linear para calibração do sensor de OF a partir da zona central da curva sigmoideal faz com que parte da informação analítica seja perdida e também as estimativas das figuras de mérito não tenham interesse prático. Tendo por base alguns problemas inerentes à calibração sigmoideal em sensores ópticos, Capitán-Vallvey *et al.* [8] desenvolveram um método para linearização da resposta analítica deste tipo de dispositivos, com base na transformação logarítmica da curva de calibração sigmoideal. Neste modelo toda a gama de resposta do sensor óptico é transformada numa zona linear, com conseqüente ampliação da gama de calibração linear.

Neste capítulo pretende-se determinar o modelo de calibração que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos no caso da resposta observada para sensores de fibra óptica e avaliar o efeito da escolha do melhor modelo na estimativa de vários parâmetros que caracterizam a qualidade do processo analítico, a estimativa dos parâmetros do modelo e erros associados.

4.2 Ensaio de calibração de um sensor de fibra óptica (OF) para determinação de tolueno

O estudo da modelização da resposta analítica do sensor de OF foi efectuado tendo por base o comportamento do sensor na determinação de tolueno, usado como composto orgânico de interesse. O dispositivo analítico em questão foi já apresentado no capítulo 2, encontrando-se as características experimentais do sensor esquematizadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Esquema experimental e características operacionais do sensor de OF para determinação de tolueno.

Esquema experimental	
<pre> graph LR VOC[VOC Tolueno] --> SI[Sistema de injeção] SI --> CI[Célula de injeção] SI --> FO[Fibra óptica] FO --> LA[Laser] FO --> DE[Detector] DE --> COM[Computador] FO --- TA[Tubo analítico contendo a cabeça do sensor] TA --- SFOR[secção de fibra óptica revestida com um filme polimérico] R[Rotâmetro] -- "Gás de arraste" --> SI </pre>	
Acoplador óptico	Acoplador direccional (OC) 50:50 em forma de Y (três canais)
Fibra óptica	Monomodo com diâmetro do núcleo e do revestimento 9 e 125 µm, respectivamente
Comprimento de onda	1550 nm
Gás de arraste	Azoto (N ₂)
Temperatura da célula de injeção	80 °C
Comprimento da zona sensível	15 mm
Filme de polímero	
Técnica de deposição do filme	Pulverização (SP)
Concentração	PMTFPS a 0,01 % em DCM
Número de ciclos de deposição	1 ciclo
Condições de cura e estabilização	O filme polimérico foi curado a 70 °C durante 24 horas e inserido numa corrente contínua de azoto durante mais 24 horas para estabilização

Foram efectuadas diferentes determinações de tolueno numa gama entre 0,03 e 0,09 μg , tendo-se efectuado 5 ensaios para cada quantidade testada. A Figura 4.2 mostra o perfil da resposta do sensor para as diferentes quantidades de tolueno testadas.

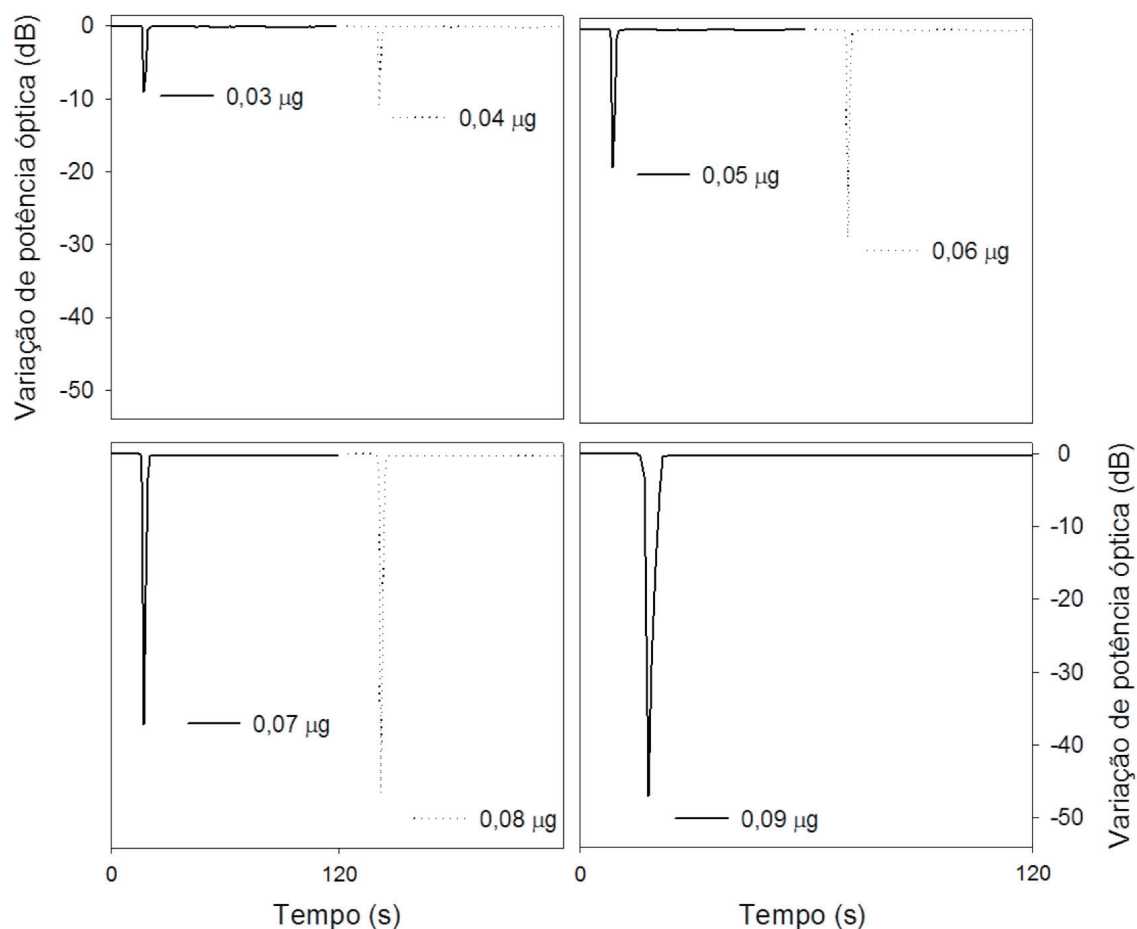


Figura 4.2 - Resposta do sensor para diferentes quantidades injectadas de tolueno numa gama entre 0,03 μg e 0,09 μg (a escala de tempo para cada ensaio é entre 0 e 120 s).

A variação de potência óptica é relativamente próxima para quantidades de tolueno de 0,03 (8,9 dB) e 0,04 μg (10,8 dB), aumentando cerca de 9 dB entre cada quantidade de tolueno injectada numa gama entre 0,04 e 0,08 μg . Para quantidades de tolueno mais elevadas a variação de potência óptica é numericamente muito semelhante, 46,6 dB para 0,08 μg e 47,0 dB para 0,09 μg de tolueno. Pela observação do comportamento do sensor na análise de diferentes quantidades de tolueno, pode verificar-se que para quantidades mais baixas de analito a variação de potência óptica é relativamente próxima e a partir de determinado valor máximo é observada uma zona de resposta (de

0,08 a 0,09 μg) praticamente constante. Sendo possível concluir que a resposta analítica obtida para a gama de concentrações de analito testadas apresenta um comportamento semelhante à resposta sigmoidal representada graficamente na Figura 4.1.

A Figura 4.3 demonstra a pequena variabilidade da resposta do sensor de OF na determinação de 0,04 μg de tolueno em 5 ensaios sequenciais. O sinal correspondente a 0,04 μg de tolueno apresenta uma variabilidade de 1,8 %, expressa em termos do coeficiente de variação.

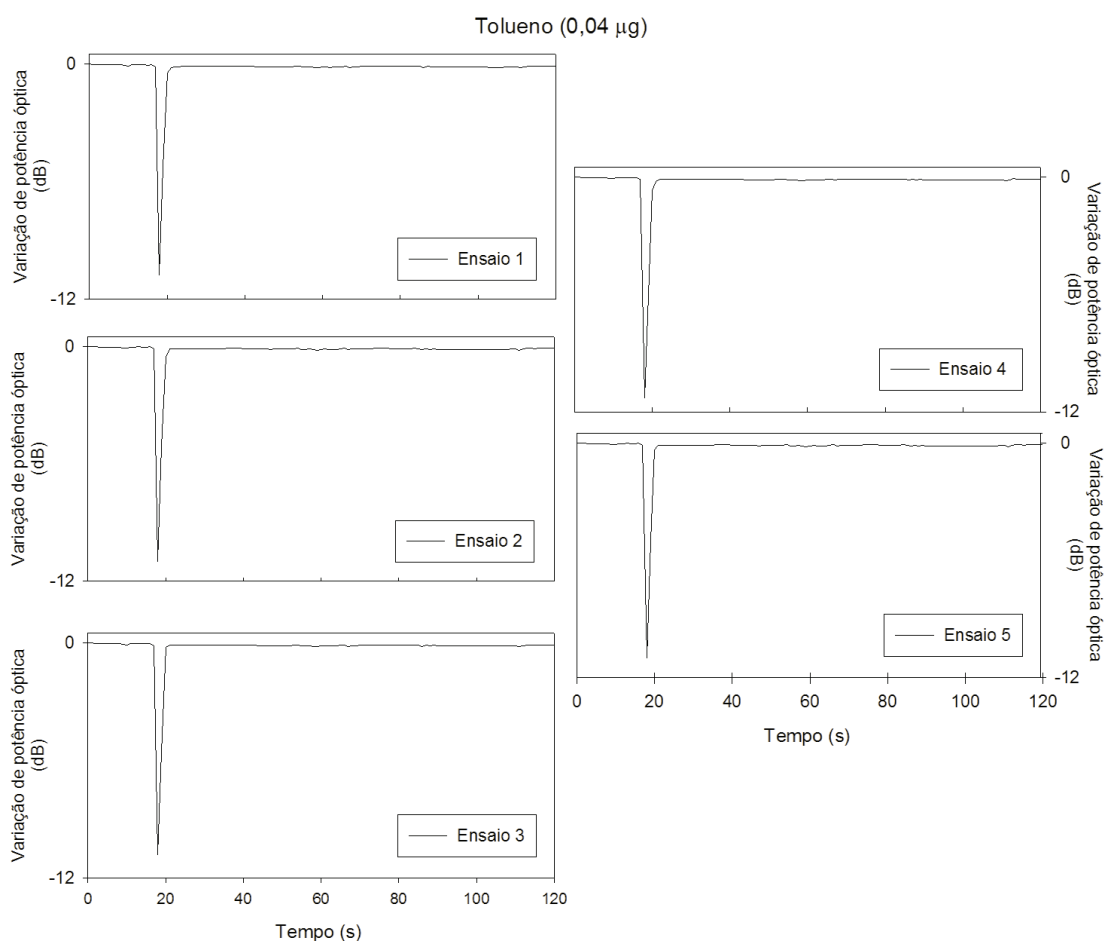


Figura 4.3 - Resposta do sensor obtida na determinação de tolueno (0,04 μg) em 5 ensaios diferentes.

4.3 Avaliação da zona linear da resposta do sensor de fibra óptica (OF)

A Figura 4.4a mostra a resposta obtida (valores médios de decréscimo de potência óptica e respectivo desvio padrão) com o sensor de OF na gama total de quantidades de

tolueno utilizadas. Na Figura 4.4b é apresentada a zona linear da resposta do sensor que será sujeita à abordagem clássica efectuada por regressão linear pelo método dos mínimos quadrados.

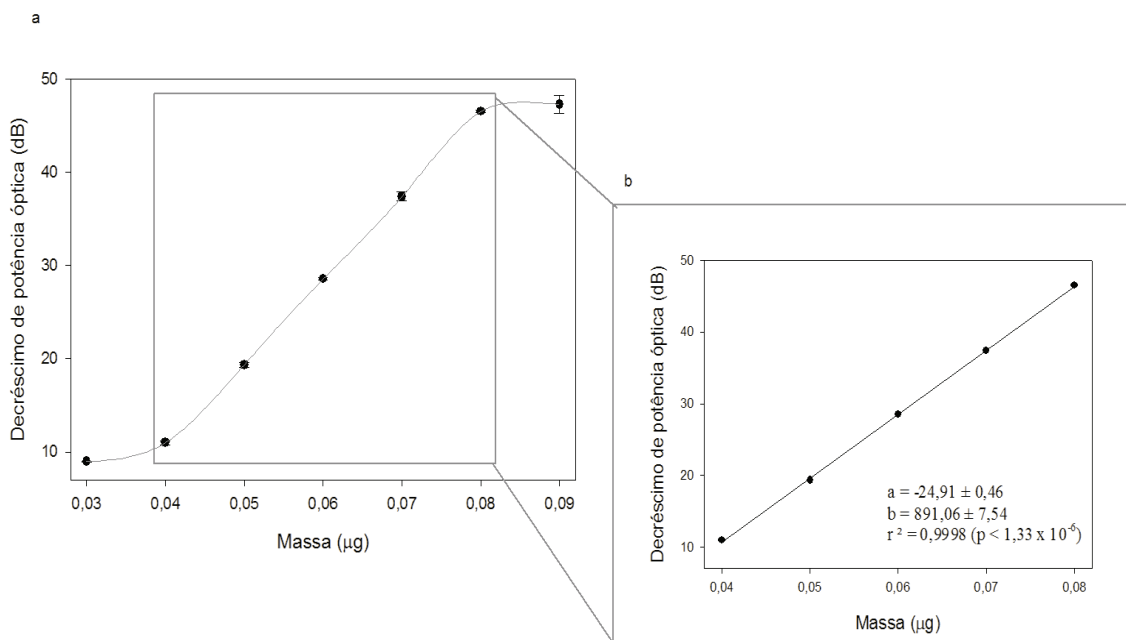


Figura 4.4 - Resposta do sensor para quantidades diferentes de tolueno; a - decréscimo de potência óptica (média e desvio padrão) obtida para 5 ensaios para cada quantidade de tolueno testada, b - zona linear da resposta do sensor para quantidades de tolueno numa gama entre 0,04 e 0,08 µg.

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados da aplicação de um modelo linear $y = a + bx$ à zona de resposta do sensor mostrada na Figura 4.4b.

O coeficiente de determinação ajustado (r^2_{aj}) é uma medida do ajuste dos dados pelo modelo de regressão, no entanto este parâmetro considera também o número de variáveis independentes, o qual reflecte o número de graus de liberdade. Valores de r^2_{aj} próximos de 1 indicam que neste caso o modelo linear é uma boa descrição da relação entre as variáveis independente e dependente.

A estatística de *t* de *Student* aplicada aos coeficientes do modelo linear, tal como se mostra na Tabela 4.2, permite concluir que a ordenada na origem e o declive são estatisticamente diferentes de zero ($p < 0,0001$).

Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos para o modelo linear de calibração.

	Coeficientes	Erro padrão	t	p	Coeficiente de determinação ajustado (r^2_{aj})	Desvio padrão residual ($s_{y/x}$)
Ordenada na origem	-24,91	0,46	-53,61	< 0,0001	0,9997	0,2384
Declive	891,06	7,54	118,21	< 0,0001		

Na Tabela 4.3 são ainda apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) da aplicação do modelo linear. Estes resultados foram obtidos utilizando o programa SigmaStat 3.0 [9].

O teste F estima a contribuição da variável independente na previsão da variável dependente, sendo que se o valor de F for elevado pode concluir-se que a variável independente contribui para estimar o valor da variável dependente.

Tabela 4.3 - ANOVA da aplicação do modelo linear na calibração; DF - graus de liberdade, SS - soma dos quadrados; MS - quadrados médios; F - teste F; p – probabilidade.

	DF	SS	MS	F	p
Regressão	1	793,987	793,987	13974,436	< 0,0001
Residual	3	0,170	0,0568		
Total	4	794,158	198,539		
Teste de normalidade	Passou (p = 0,730)				
Teste de homogeneidade	Passou (p = 0,050)				

O estudo anterior sobre a aplicabilidade do modelo linear a uma zona restrita da resposta do sensor foi efectuado utilizando os valores médios do decréscimo de potência óptica para cada quantidade de tolueno injectada. No entanto, um ajuste mais rigoroso da recta de calibração poderá ser efectuado utilizando todas as réplicas obtidas para cada um dos 5 conjuntos de ensaios efectuados, num total de 25 resultados. A Figura 4.5 mostra os resultados do ajuste da recta de calibração obtida para os 25 ensaios de 5 réplicas para as 5 quantidades de tolueno testada (numa gama entre 0,04 e 0,08 μg).

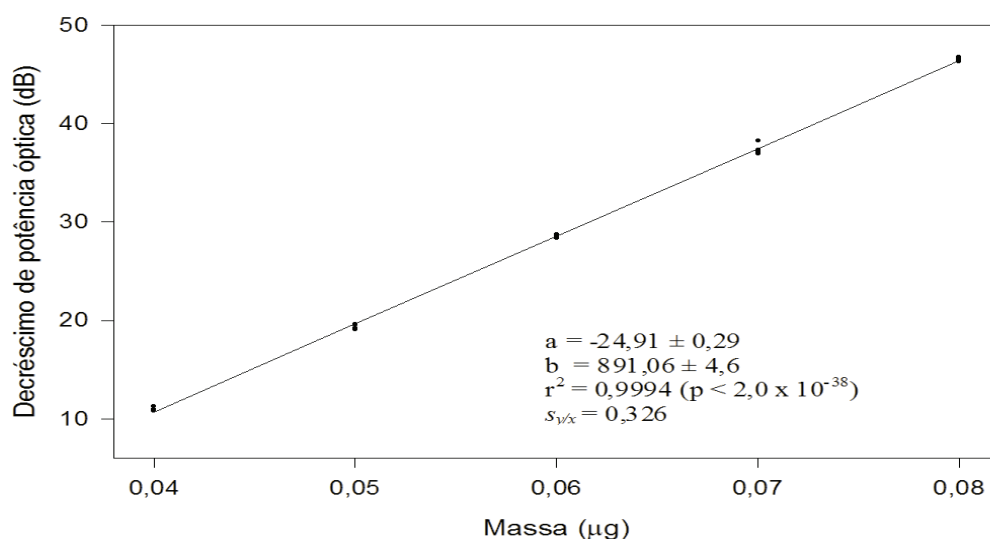


Figura 4.5 - Calibração obtida para 5 ensaios (com 5 réplicas em cada ensaio) para cada quantidade de tolueno, numa gama entre 0,04 e 0,08 μg .

O ajuste da recta de calibração apresentada na Figura 4.5 foi efectuado utilizando o programa TableCurve 2D [10] e na Tabela 4.4 é apresentada a lista de equações obtidas no ajuste da recta de calibração por equações lineares com diferentes características, nomeadamente em relação ao tipo de erro associado ao ajuste linear.

Tabela 4.4 - Lista de equações obtidas no estudo do ajuste linear da resposta analítica do sensor de OF.

Ordem	Coefficiente de determinação (r^2)	Coefficiente de determinação ajustado (r^2_{aj})	Desvio padrão residual ($s_{y/x}$)	F	$y = a + bx$
1	0,999383	0,999327	0,3265	$3,724 \times 10^4$	Ajuste não robusto; erro Gaussiano
2	0,999382	0,999326	0,3266	$3,722 \times 10^4$	Ajuste de média robustez; erro Lorentziano
3	0,999381	0,999325	0,3270	$3,714 \times 10^4$	Ajuste de elevada robustez; erro tipo PearsonVII/d=0,5
4	0,999350	0,999291	0,3350	$3,538 \times 10^4$	Ajuste de baixa robustez; erro tipo duplo exponencial

A ordenação das equações é efectuada no sentido decrescente do valor do coeficiente de determinação (r^2). O melhor ajuste linear da resposta analítica do sensor de OF foi conseguido utilizando o modelo linear não robusto (apresentado em primeiro lugar na Tabela 4.4), para o qual foram obtidos parâmetros estatísticos melhores, tais

como o coeficiente de determinação ($r^2 = 0,999383$), o coeficiente de determinação ajustado ($r^2_{aj} = 0,999327$) e valor de F ($3,724 \times 10^4$).

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados obtidos para a recta de calibração definida na Figura 4.5, com base no primeiro modelo da Tabela 4.4.

Tabela 4.5 - Parâmetros obtidos para o modelo linear de calibração utilizando todos os pontos experimentais.

	Coeficientes	Erro padrão	t	p	Coeficiente de determinação ajustado (r^2_{aj})	Desvio padrão residual ($s_{y/x}$)
Ordenada na origem	-24,91	0,285	-87,522	< 0,0001	0,9994	0,326
Declive	891,07	4,617	193,005	< 0,0001		

Comparando os resultados apresentados na Tabela 4.2 com os parâmetros obtidos para a recta de calibração com todos os dados experimentais apresentados na Tabela 4.5, pode verificar-se que os valores da ordenada na origem e do declive são praticamente iguais. No entanto, o valor do coeficiente de determinação (r^2) é menor para a estimativa da recta de calibração utilizando todos os pontos experimentais apresentando um erro padrão residual ligeiramente superior. A estimativa do modelo linear de calibração incluindo 25 observações implica uma variabilidade dos resultados superior relativamente à estimativa com pontos médios de sinal analítico. Porém, o grau de confiança no modelo de calibração aplicado é relativamente superior, tal como se poderá inferir a partir dos valores de p apresentados nas Figuras 4.4b e 4.5. Neste sentido é igualmente compreensível o facto do erro padrão associado às estimativas do valor da ordenada na origem e do declive ser cerca de 2 vezes inferior ao valor do erro padrão obtido para uma recta estimada a partir dos pontos médios.

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados da ANOVA obtidos no estudo da recta obtida a partir de todos os pontos experimentais.

Tabela 4.6 - ANOVA da aplicação do modelo linear na calibração utilizando todos os pontos experimentais; DF - graus de liberdade, SS - soma dos quadrados; MS - quadrados médios; F - teste F; p – probabilidade.

	DF	SS	MS	F	p
Regressão	1	3969,936	3969,936	37251,052	< 0,0001
Residual	23	2,451	0,107		
Total	24	3972,387	165,516		
Teste de normalidade	Passou (p = 0,731)				
Teste de homogeneidade	Passou (p = 0,925)				

Na Figura 4.6 é apresentado o gráfico dos resíduos obtido para o modelo de calibração linear utilizado. Para avaliar a adequabilidade do ajuste linear à curva de calibração é importante analisar o gráfico dos resíduos do sinal analítico. Uma curva de calibração devidamente ajustada deverá apresentar erros com distribuição uniforme, média zero e a variância constante (homocedasticidade) e não deverá apresentar resultados anômalos [3, 11]. A inspeção da Figura 4.6 permite afirmar da adequabilidade do modelo linear aplicado, visto que o desvio residual varia entre $\pm 2\%$ e em apenas dois casos, num total de 25, atinge valores superiores a 2% , num caso -3% e noutro 5% .

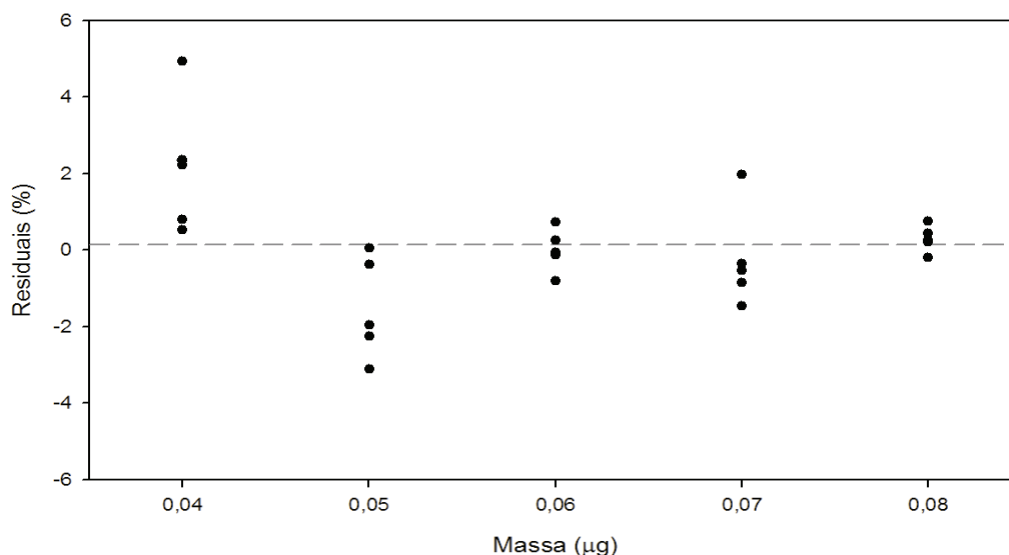
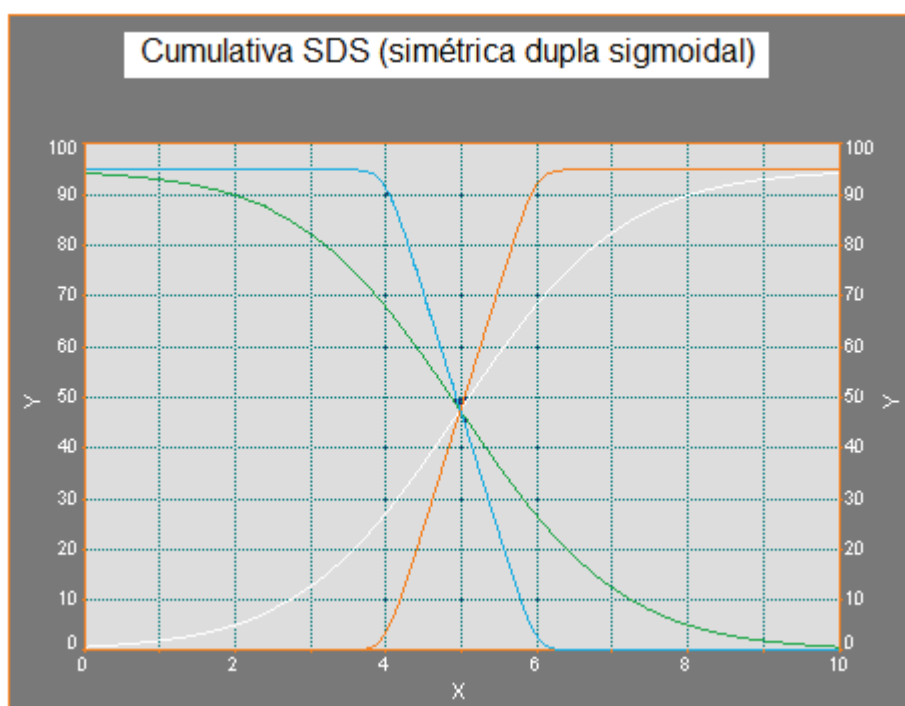


Figura 4.6 - Gráfico dos resíduos para o modelo de calibração usado.

4.4 Determinação do modelo geral de calibração para a resposta do sensor de fibra óptica (OF)

A utilização somente da zona linear da resposta do sensor não traduz correctamente o desempenho do sensor em toda a gama de concentrações ou quantidades de analito utilizadas. Um modelo de calibração válido para toda a gama de resposta analítica do sensor representaria um avanço de interesse prático nesta área de Química Analítica, permitindo estimar com maior precisão o limite de detecção do sensor.

A determinação da função de calibração foi efectuada através do programa TableCurve 2D [10]. Pelo conhecimento prévio da forma geral da curva de resposta do sensor, a função de calibração foi determinada avaliando primeiramente o ajuste da curva por funções de transição, representadas graficamente na Figura 4.7.



$$y = \frac{a}{2c} \left[2d \ln \left(\exp \left(\frac{2x+c}{2d} \right) + \exp \left(\frac{b}{d} \right) \right) - 2d \ln \left(\exp \left(\frac{x}{d} \right) + \exp \left(\frac{2b+c}{2d} \right) \right) + c \right]$$

Figura 4.7 - Tipos de curvas cumulativas sigmoidais duplas simétricas. (Adaptado de TableCurve 2D [10]).

A Tabela 4.7 apresenta a lista de equações, ordenadas no sentido decrescente do valor de r^2 , obtidas no ajuste da curva de calibração por equações de transição usando o programa TableCurve 2D [10].

O modelo de calibração que produz um ajuste mais adequado da resposta analítica do sensor consiste numa função cumulativa simétrica dupla sigmoidal (SDS), cuja equação é apresentada a Tabela 4.7 em primeiro lugar (Ordem 1). Do conjunto das 15 funções testadas a função SDS apresenta parâmetros mais apropriados, nomeadamente um valor de r^2 , r^2_{aj} e de F mais elevados e um erro padrão menor, pelo que se ajusta mais adequadamente aos resultados experimentais.

Tabela 4.7 - Lista de equações obtidas no estudo do ajuste da resposta analítica do sensor de OF.

Ordem	Coefficiente de determinação (r^2)	Coefficiente de determinação ajustado (r^2_{aj})	Desvio padrão residual ($s_{y/x}$)	F	Equação
1	0,9992	0,9990	0,4561	9185,5	$y=a+b(2e(\ln(\exp((x+d/2)/e)+\exp(c/e))-\ln(\exp((c+d/2)/e)+\exp(x/e))))+d)/(2d)$
2	0,9962	0,9955	0,9868	1956,2	$y=a+b(1-\exp(-(x+d\ln(2)^{1/e}-c)/d))^e$
3	0,9962	0,9955	0,9900	1943,4	$y=a+b(1-(1+\exp((x+d\ln(2)^{1/e}-1)-c)/d))^{-e})$
4	0,9959	0,9952	1,0198	1831,3	$a+0,5b(1+\operatorname{erf}(n)-(e/ e +\operatorname{erf}(n-d/(2^{0,5}e)))\exp(d^2/(2e^2)+(c-x)/e)); n=(x-c)/(2^{0,5}d)$
5	0,9959	0,9954	1,0032	2523,1	$y=a+0,5b(1+\operatorname{erf}((x-c)/(2^{0,5}d)))$
6	0,9956	0,9948	1,0587	1698,7	$y=a+b(1-\exp(-(x-d\ln(1-2^{-1/e})-c)/d))^e$
7	0,9955	0,9947	1,0758	1644,8	$y=a+b/(1+\exp(-(x-d\ln(2^{1/e}-1)-c)/d))^e$
8	0,9954	0,9948	1,0643	2240,6	$y=a+b/(1+\exp(-(x-c)/d))$
9	0,9953	0,9947	1,0777	2184,7	$y=a+0,5\operatorname{berfc}(-\ln(x/c)/(2^{0,5}d))$
10	0,9951	0,9944	1,1002	2096,1	$y=a+b/(1+(x/c)^d)$
11	0,9950	0,9944	1,1076	2068,0	$y=a+b*\exp(-\exp(-(x-d\ln(\ln(2))-c)/d)))$
12	0,9943	0,9936	1,1837	1809,4	$y=a+b(\operatorname{atan}((x-c)/d)+\pi/2)/\pi$
13	0,9940	0,9929	1,2398	1236,5	$y=a+b(1+(c\exp(-d(x-e))-d\exp(-c(x-e)))/(d-c))$
14	0,9938	0,9929	1,2412	1644,6	$y=a+b(1-\exp(-(x-d\ln(1-2^{0,5/2}-c)/d))^2$
15	0,9902	0,9885	1,5826	756,0	$y=a+b((x-c)/d)/((x-c)/d)^{-e}$

De forma a facilitar o manuseamento e a leitura das propriedades do modelo de calibração sigmoidal duplo simétrico (SDS), a respectiva equação $y=a+b(2e(\ln(\exp((x+d/2)/e)+\exp(c/e))\ln(\exp((c+d/2)/e)+\exp(x/e))))+d)/(2d)$, primeira equação da Tabela 4.7, foi re-escrita com as constantes em maiúsculas:

$$y = A + \frac{B}{2D} \left(\left[2E \ln \left[e^{\left(\frac{x}{E} + \frac{D}{2E} \right)} + e^{\frac{C}{E}} \right] - 2E \ln \left[e^{\left(\frac{C}{E} + \frac{D}{2E} \right)} + e^{\frac{x}{E}} \right] \right] + D \right)$$

Na Figura 4.8 é apresentado o modelo de calibração obtido a partir de toda a gama de resposta do sensor de OF, utilizando todas as réplicas obtidas para cada um dos 7 conjuntos de ensaios efectuados, num total de 35 resultados, onde se pode verificar que o ajuste aos pontos experimentais é perfeitamente adequado e ao contrário do inicialmente previsto não representa exactamente uma curva sigmoidal, mas sim uma curva cumulativa simétrica dupla sigmoidal (SDS).

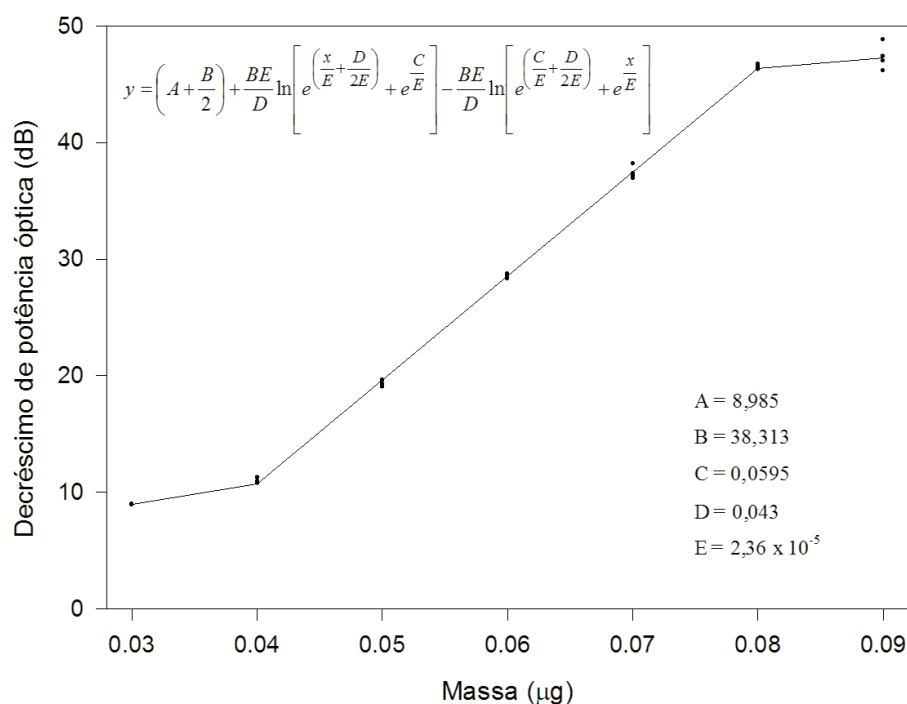


Figura 4.8 - Ajuste do modelo SDS à resposta do sensor em toda a gama de quantidades de tolueno testadas (de 0,03 a 0,09 µg).

Na Tabela 4.8 são apresentados os parâmetros do modelo de calibração SDS, obtidos com o programa TableCurve 2D [10].

Tabela 4.8 - Parâmetros do modelo de calibração SDS obtido para o sensor de fibra óptica (OF).

r^2	0,9992			
r^2_{aj}	0,9990			
Erro padrão do modelo	0,4561			
Valor de F	9185,524			
Coeficientes	Valor	Erro padrão	t	p
A	8,9854	0,2040	44,054	$< 1 \times 10^{-6}$
B	38,3134	0,3700	103,5571	$< 1 \times 10^{-6}$
C	0,05954	0,00026	225,0429	$< 1 \times 10^{-6}$
D	0,0430	0,00044	87,1758	$< 1 \times 10^{-6}$
E	$2,36 \times 10^{-5}$	$5,43 \times 10^{-11}$	$4,03 \times 10^{-17}$	1,000

Na Tabela 4.8 pode observar-se que o erro padrão associado ao coeficiente E, é bastante elevado ($p = 1$). O elevado valor do parâmetro E, pode resultar do facto de existir um vasto conjunto de valores de E para os quais a função SDS mantém a sua forma. Uma vez que o coeficiente E, ou melhor, a razão de D/E controla a forma da transição na função SDS e para pequenos valores de E, quando comparados com D a função SDS é bastante insensível ao valor exacto de E.

Na Tabela 4.9 são ainda apresentados os resultados da ANOVA obtida para a curva de resposta do sensor. Na qual e de forma previsível se pode verificar que o número de graus de liberdade aumenta, relativamente à Tabela 4.6 referente aos resultados da ANOVA aplicada ao modelo linear de calibração usando todos os pontos experimentais, uma vez que a função do modelo SDS inclui 5 parâmetros.

Tabela 4.9 - ANOVA da curva de calibração do modelo SDS; DF - graus de liberdade, SS - soma dos quadrados; MS - quadrados médios; F - teste F; p – probabilidade.

	DF	SS	MS	F	p
Regressão	4	7642,514	1910,628	9185,524	$< 1 \times 10^{-6}$
Residual	30	6,240	0,208		
Total	34	7648,754			

Na Figura 4.9 é apresentado o gráfico dos resíduos obtido para o modelo de calibração SDS.

A análise da Figura 4.9 permite afirmar da adequabilidade do modelo aplicado, visto que o desvio residual varia entre 1 e 3 % e em apenas 2 casos, num total de 35, atinge valores superiores a 3 %, num caso -4 %, noutro 5 %.

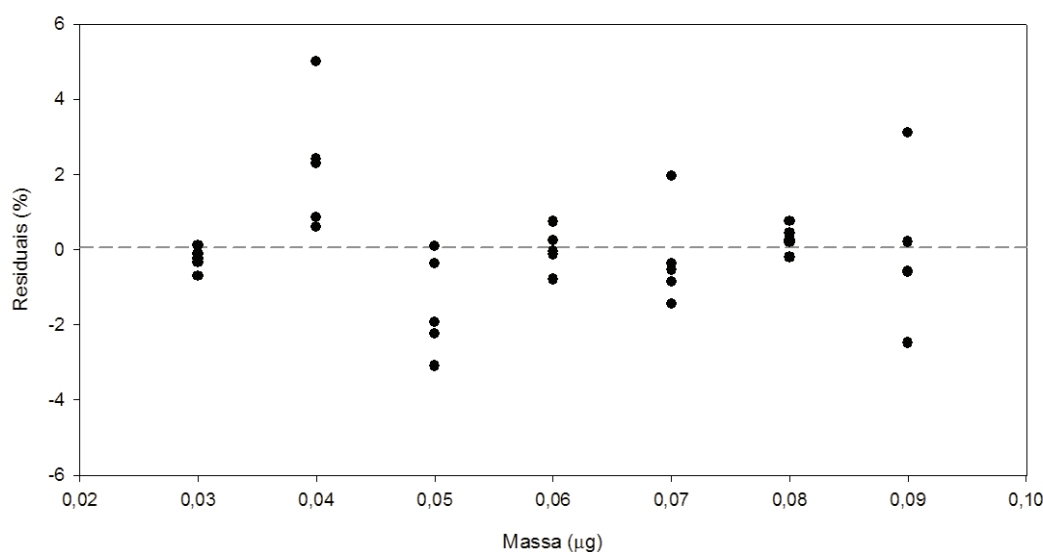


Figura 4.9 - Gráfico dos resíduos para o modelo de calibração SDS.

4.4.1 Estudo das propriedades da função SDS como modelo geral de calibração

Nos parágrafos seguintes é efectuado o estudo da primeira e segunda derivada da função SDS para deduzir da eventual aplicabilidade desta função como modelo geral de calibração deste tipo de sensores. A determinação da tendência de declividade da função, expressa pelas respectivas derivadas, permitirá avaliar a eventual variação de sensibilidade do sensor de OF através deste modelo de calibração e definir os limites mínimo e máximo da gama de interesse prático em Química Analítica.

Estudo da primeira derivada da função SDS

Se a função obtida para o modelo de calibração SDS for derivável, próximo de cada ponto do seu domínio, comportar-se-á aproximadamente como uma função linear. O estudo da derivada da função permitirá o conhecimento da inclinação ou declive da função.

Considerando a função do modelo SDS,

$$y = \left(A + \frac{B}{2} \right) + \frac{BE}{D} \ln \left[e^{\left(\frac{x}{E} + \frac{D}{2E} \right)} + e^{\frac{C}{E}} \right] - \frac{BE}{D} \ln \left[e^{\left(\frac{C}{E} + \frac{D}{2E} \right)} + e^{\frac{x}{E}} \right]$$

e efectuando as seguintes transformações:

$A + \frac{B}{2} = a$	$\frac{1}{E} = c$	$\frac{C}{E} = f$
$\frac{BE}{D} = b$	$\frac{D}{2E} = d$	$\frac{C}{E} + \frac{D}{2E} = f + d = g$

de forma a tornar mais simples a equação e o respectivo cálculo da derivada, obtém-se:

$$\begin{aligned} y &= a + b \ln(e^{(cx+d)} + e^f) - b \ln(e^g + e^{cx}) \\ &= a + b \ln(e^{cx} e^d + e^f) - b \ln(e^g + e^{cx}) \end{aligned}$$

fazendo novas transformações de constantes, por comodidade de escrita:

$e^d = h$	$e^f = i$	$e^g = j$
-----------	-----------	-----------

obtém-se,

$$\begin{aligned} y &= a + b \ln(he^{cx} + i) - b \ln(j + e^{cx}) \\ y &= a + b \ln(he^{cx} + i) - b \ln(e^{cx} + j) \end{aligned}$$

por derivação da função anterior obtém-se então:

$$\begin{aligned} y' &= b \left(\ln(he^{cx} + i) \right)' - b \left(\ln(e^{cx} + j) \right)' = b \frac{(he^{cx} + i)'}{(he^{cx} + i)} - b \frac{(e^{cx} + j)'}{(e^{cx} + j)} = b \frac{hce^{cx}}{(he^{cx} + i)} - b \frac{ce^{cx}}{(e^{cx} + j)} \\ &= bc \left(\frac{1}{1 + \frac{i}{h}e^{-cx}} - \frac{1}{1 + je^{-cx}} \right), \end{aligned}$$

e, fazendo $\frac{l}{h} = l$ obtém-se então a seguinte expressão matemática da primeira derivada da função de calibração,

$$y' = bc \left(\frac{1}{1 + le^{-cx}} - \frac{1}{1 + je^{-cx}} \right)$$

A Figura 4.10 mostra uma representação gráfica da primeira derivada da função obtida para o modelo de calibração SDS.

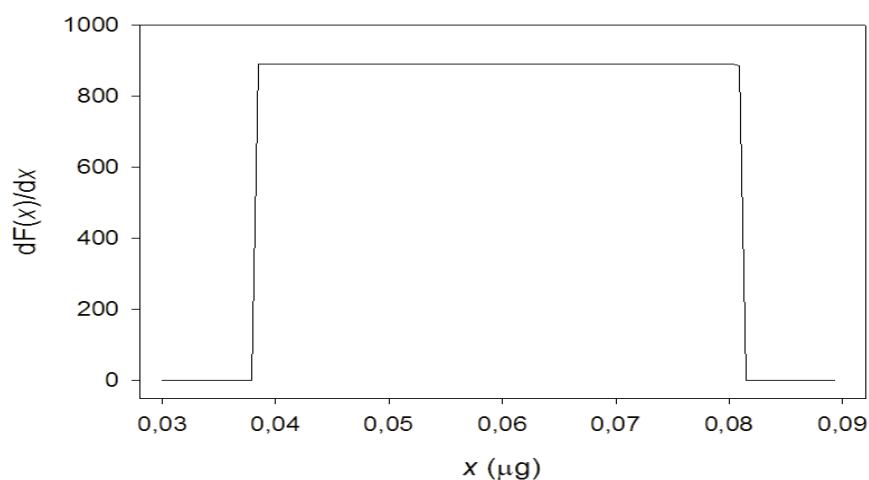


Figura 4.10 - Representação gráfica da primeira derivada da função obtida pelo modelo de calibração SDS.

Analisando o gráfico da primeira derivada da função apresentado na Figura 4.10, pode verificar-se que a função apresenta uma zona cujo declive é de aproximadamente zero para baixos valores de x , uma zona em que o declive se aproxima de um valor máximo de 900 para valores intermédios de x e finalmente uma zona em que o declive tende novamente para zero para valores mais altos de x .

Igualando a primeira derivada a zero para avaliar a existência de extremos, obtém-se:

$$y' = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{1 + le^{-cx}} - \frac{1}{1 + je^{-cx}} = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{1 + le^{-cx}} = \frac{1}{1 + je^{-cx}} \Leftrightarrow 1 + le^{-cx} = 1 + je^{-cx} \Leftrightarrow$$

$$le^{-cx} = je^{-cx} \Leftrightarrow l = j$$

que não depende de x . Isto é, não existe nenhum valor de x que anule efectivamente a primeira derivada. Logo, a função não tem extremos.

Como $l = i/h = e^{f-d}$ e $j = e^{f+d}$, então $1 + le^{-cx} < 1 + je^{-cx}$ pelo que $y' > 0$ a função SDS é sempre crescente, tal como se poderá inferir a partir da Figura 4.8.

Estudo da segunda derivada da função SDS

O estudo da segunda derivada da função SDS permitirá avaliar a existência e a determinação de pontos em que o declive da função adquire um valor mínimo ou máximo.

Por derivação da primeira derivada da função SDS referida anteriormente obtém-se:

$$\begin{aligned} y'' &= bc \left(\frac{1}{1 + le^{-cx}} - \frac{1}{1 + je^{-cx}} \right)' = bc \left(- \frac{(1 + le^{-cx})'}{(1 + le^{-cx})^2} + \frac{(1 + je^{-cx})'}{(1 + je^{-cx})^2} \right) = \\ &= bc \left(- \frac{-lce^{-cx}}{(1 + le^{-cx})^2} + \frac{-jce^{-cx}}{(1 + je^{-cx})^2} \right) \end{aligned}$$

Ou seja,

$$y'' = bc^2 e^{-cx} \left(\frac{l}{(1 + le^{-cx})^2} - \frac{j}{(1 + je^{-cx})^2} \right)$$

A Figura 4.11 mostra uma representação gráfica da segunda derivada da função SDS, onde se verifica que a existência de dois pontos, um em que a segunda derivada apresenta um valor positivo e um ponto em que a segunda derivada apresenta um valor negativo.

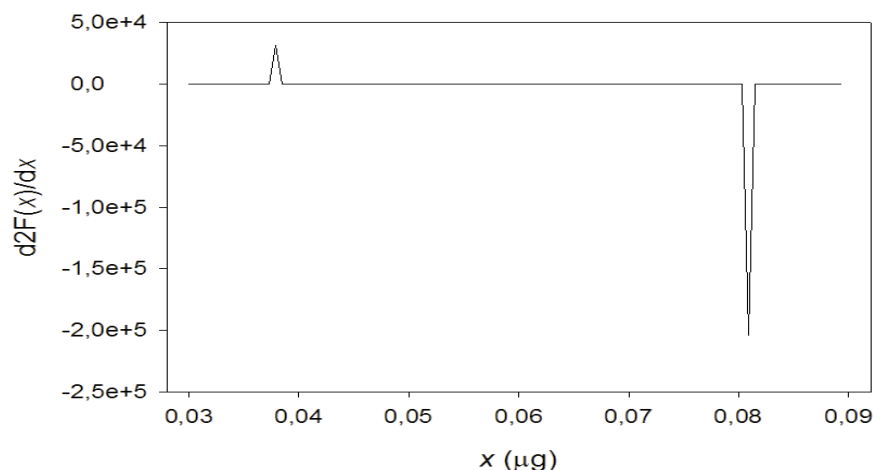


Figura 4.11 - Representação gráfica da segunda derivada da função obtida pelo modelo de calibração SDS.

Comparativamente ao gráfico da primeira derivada da função SDS, pode verificar-se que a segunda derivada da função é positiva no ponto em que a primeira derivada da função é nula, ponto mínimo local, próximo a 0,04 µg. A segunda derivada da função é negativa, ponto máximo local, no ponto em que a primeira derivada da função apresenta um valor nulo próximo a 0,08 µg.

Cálculo dos pontos de inflexão

O ponto de inflexão é definido como o ponto onde ocorre uma inversão na tendência da declividade. A determinação deste ponto permitirá a estimativa da equação referente à zona linear da função do modelo de calibração SDS, possibilitando também o cálculo do declive da função e consequentemente a determinação da sensibilidade máxima do sistema analítico desenvolvido através do modelo de calibração em estudo.

A determinação do ponto de inflexão é conseguida igualando a segunda derivada da função a zero, tal como se mostra em seguida:

$$y'' = 0 \Leftrightarrow \frac{l}{(1 + le^{-cx})^2} - \frac{j}{(1 + je^{-cx})^2} = 0 \Leftrightarrow \frac{l}{(1 + le^{-cx})^2} = \frac{j}{(1 + je^{-cx})^2} \Leftrightarrow$$

$$l \times (1 + je^{-cx})^2 = j \times (1 + le^{-cx})^2 \Leftrightarrow \sqrt{\frac{j}{l}} \times (1 + le^{-cx}) = \pm (1 + je^{-cx})$$

e como

$$\sqrt{\frac{j}{l}} = \sqrt{\frac{j}{i/h}} = \sqrt{\frac{jh}{i}} = \sqrt{\frac{e^g e^d}{e^f}} = \sqrt{\frac{e^{f+d} e^d}{e^f}} = \sqrt{\frac{e^{f+2d}}{e^f}} = \sqrt{e^{2d}} = e^d = h$$

obtem-se,

$$\begin{cases} h + hle^{-cx} = 1 + je^{-cx} \\ h + hle^{-cx} = -1 - je^{-cx} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} e^{-cx} = \frac{h-1}{j-hl} \\ e^{-cx} = -\frac{h+1}{j+hl} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \ln(e^{-cx}) = \ln\left(\frac{h-1}{j-hl}\right) \\ \ln(e^{-cx}) = \ln\left(-\frac{h+1}{j+hl}\right) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = -\frac{1}{c} \ln\left(\frac{h-1}{j-hl}\right) \\ x = -\frac{1}{c} \ln\left(-\frac{h+1}{j+hl}\right) \end{cases}$$

$$\text{com } \frac{h-1}{j-hl} = \frac{e^d - 1}{e^{f+d} - e^d e^{f-d}} = \frac{e^d - 1}{e^f (e^d - 1)} = \frac{1}{e^f} > 0$$

$$\text{e } -\frac{h+1}{j+hl} = -\frac{e^d + 1}{e^{f+d} + e^f} = -\frac{1}{e^f} < 0$$

obtem-se,

$$\begin{cases} x_1 = -\frac{1}{c} \ln \frac{1}{e^f} = -\frac{1}{c} (\ln 1 - \ln e^f) = f/c = \frac{C/E}{1/E} = C = 0,0595 \\ x = -\frac{1}{c} \ln(-1/e^f) = \text{impossível no domínio dos números reais} \end{cases}$$

Portanto, com $x_1 = C = f/c$, substituindo na x na função SDS obtém-se:

$$y(x_1) = (a + b \ln(he^{cx} + i) - b \ln(e^{cx} + j))_{x=C=f/c}$$

$$y(x_1) = a + b \left[\ln(e^d \cdot e^{\frac{cf}{c}} + e^f) - \ln(e^{\frac{cf}{c}} + e^{f+d}) \right] =$$

$$y(x_1) = a + b (\ln(e^{d+f} + e^f) - \ln(e^f + e^{f+d})) = a + b(0) = a = A + \frac{B}{2} = 28,14$$

Ou seja, y tem um ponto de inflexão em $x_1 = C = 0,0595$ cujo valor é o seguinte:

$$y_1 = A + \frac{B}{2} = 28,14$$

A derivada fornece o declive de $f(x)$ em cada ponto x , que corresponde à inclinação da tangente à função no ponto indicado. Tendo por base este conceito o declive da tangente à função no ponto de inflexão é obtido pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
 y'(x_I) &= bc \left(\frac{1}{1 + le^{-\frac{f}{c}}} - \frac{1}{1 + je^{-\frac{f}{c}}} \right) = bc \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{f-d}{e}} e^{-f}} - \frac{1}{1 + e^{\frac{f+d}{e}} e^{-f}} \right) = bc \left(\frac{1}{1 + e^{-d}} - \frac{1}{1 + e^{+d}} \right) \\
 &= bc \left(\frac{1 + e^{+d} - 1 - e^{-d}}{(1 + e^{+d})(1 + e^{-d})} \right) = bc \left(\frac{e^{+d} - e^{-d}}{1 + e^{-d} + e^{+d} + e^{+d} \cdot e^{-d}} \right) = bc \left(\frac{e^{+d} - e^{-d}}{1 + e^{-d} + e^{+d} + e^{d-d}} \right) = \\
 &= bc \left(\frac{e^{+d} - e^{-d}}{2 + e^{+d} + e^{-d}} \right) = bc \frac{1 - e^{-2d}}{1 + e^{-2d} + 2e^{-d}} \approx bc \frac{1 - e^{-2 \times 910,02}}{1 + e^{-2 \times 910,02} + 2e^{-910,02}} \approx bc \frac{1 - 0}{1 + 0 + 0} \approx bc \\
 y'(x_I = f/c = C) &\approx \frac{BE}{D} \times \frac{1}{E} \approx \frac{B}{D} \approx \frac{38,31335821}{0,04298615} \approx 891,30 \\
 y'(x_I) &\approx 891,30
 \end{aligned}$$

A partir do cálculo anterior é possível concluir que a zona de declive constante observada no gráfico da primeira derivada da função para valores intermédios de x , mostrado na Figura 4.10, possui um valor de 891,30. Podendo ainda concluir-se que a sensibilidade analítica, determinada a partir do declive da zona linear da função SDS, do sistema desenvolvido é de 891,30 dB μg^{-1} .

4.4.2 Utilização do modelo SDS para cálculo da sensibilidade analítica e limite de detecção do sensor de fibra óptica (OF)

Após a determinação de x_1 ($x_1 = C$) e de y_1 ($y_1 = A + \frac{B}{2}$) pode determinar-se a expressão da equação da recta tangente no ponto de inflexão:

$$y - y_1 = m (x - x_1) \Leftrightarrow y - \left(A + \frac{B}{2} \right) = \frac{B}{D} (x - C) \Leftrightarrow y = \left(A + \frac{B}{2} - \frac{BC}{D} \right) + \left(\frac{B}{D} \right) x$$

substituindo pelo valor das constantes A, B, C e D:

$$y = -24,92 + 891,30 x$$

A sensibilidade do método obtida pelo modelo SDS ($891,30 \text{ dB } \mu\text{g}^{-1}$) é praticamente igual ao valor calculado a partir do modelo linear ($y = -24,91 + 891,06x$) para a zona linear da resposta do sensor de OF. O resultado obtido sugere que o modelo de calibração SDS embora mais complexo é tão adequado como o modelo linear além de descrever mais adequadamente o comportamento do sensor em toda a gama de trabalho. Naturalmente, que na zona de resposta linear o modelo de calibração SDS reduz-se ao modelo de calibração linear.

O limite de detecção obtido para o sensor de OF, tendo em conta 3 vezes o desvio padrão residual e considerando o comportamento linear do sensor foi de 1,1 ng. Porém, substituindo o valor de x por 1,1 ng ($0,0011 \mu\text{g}$) na equação da recta obtida obtêm-se uma variação de potência óptica de -23,93 dB, ou seja, um aumento de potência de cerca de 24 dB, o que não tem qualquer significado no caso do sensor desenvolvido. Esta variação positiva de potência, relaciona-se com o facto, do sensor não apresentar numa resposta analítica linear para concentrações inferiores a $0,04 \mu\text{g}$ (quantidade mais baixa da recta de calibração). A Figura 4.12 apresenta uma representação gráfica da situação anteriormente descrita.

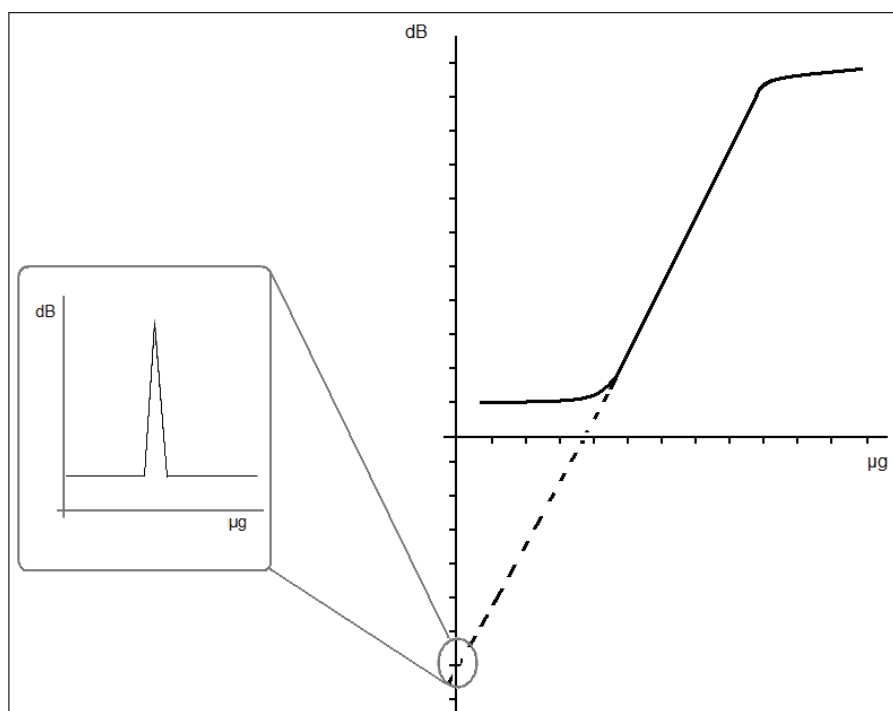


Figura 4.12 - Representação esquemática do erro associado ao critério de cálculo do limite de detecção.

Neste caso o critério comumente baseado em $y_{LD} = y_B + 3s_B$ não se apresenta adequado para o cálculo do limite de detecção do sensor. Esta figura de mérito tem de ser redefinida no caso do sensor de OF, cuja resposta seja do tipo aqui apresentado, no sentido de ter alguma utilidade analítica.

Com o modelo de calibração SDS, poderão ser definidos dois limites de gama de trabalho: limite inferior e limite superior.

Cálculo das assíntotas da função

A intercepção da recta tangente à função no ponto de inflexão com as respectivas assíntotas horizontais, permite determinar o limite de detecção inferior (x_m) e o limite de detecção superior (x_M) associados ao modelo de calibração SDS.

Uma recta de equação $y = a$ é uma assíntota horizontal da função, se se verificar algum dos limites $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} f(x) = a$. Determinando o limite da função SDS quando esta tende para mais infinito, $\lim_{x \rightarrow +\infty} f(x)$ obtém-se:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow +\infty} y &= \lim_{x \rightarrow +\infty} (a + b \ln(he^{cx} + i) - b \ln(e^{cx} + j)) = \lim_{x \rightarrow +\infty} (a + b \ln \frac{he^{cx} + i}{e^{cx} + j}) = \lim_{x \rightarrow +\infty} (a + b \ln \frac{h + ie^{-cx}}{1 + je^{-cx}}) \\ \lim_{x \rightarrow +\infty} y &= a + b \ln \frac{h + 0}{1 + 0} = a + b \ln h = a + b \ln e^d = a + bd = (A + \frac{B}{2}) + (\frac{BE}{D})(\frac{D}{2E}) = A + B \\ &= 8,95838258 + 38,31335821 \end{aligned}$$

Ou seja, $\lim_{x \rightarrow +\infty} y = 47,31$

Portanto a assíntota horizontal da função apresenta um valor máximo de 47,31 dB.

Determinando o limite da função quando esta tende para menos infinito, $\lim_{x \rightarrow -\infty} f(x)$ obtém-se:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow -\infty} y &= \lim_{x \rightarrow -\infty} (a + b \ln(he^{cx} + i) - b \ln(e^{cx} + j)) = \lim_{x \rightarrow -\infty} (a + b \ln \frac{he^{cx} + i}{e^{cx} + j}) = a + b \ln(\frac{i}{j}) = a + b \ln(\frac{e^f}{e^{f+d}}) \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} y &= a - bd = A \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} y &= 8,96 \end{aligned}$$

A assíntota horizontal da função apresenta um valor mínimo de 8,96 dB.

Intersectando a recta tangente à função no ponto de inflexão com as duas assíntotas da função, determina-se um valor aproximado dos dois pontos x_m (limite mínimo ou inferior) e x_M (limite máximo ou superior).

a) Cálculo do limite inferior

Interceptando a recta tangente no ponto de inflexão,

$$y = \left(A + \frac{B}{2} - \frac{BC}{D} \right) + \left(\frac{B}{D} \right)x$$

com a recta $y = A$, determinada anteriormente no cálculo das assíntotas horizontais da função, obtém-se:

$$A = \left(A + \frac{B}{2} - \frac{BC}{D} \right) + \left(\frac{B}{D} \right)x \Leftrightarrow x_m = C - \frac{D}{2} = 0,038$$

Pelo que o limite mínimo (x_m) de trabalho segundo o modelo SDS é de 0,038 μg .

b) Cálculo do limite superior

Interceptando a recta tangente no ponto de inflexão,

$$y = \left(A + \frac{B}{2} - \frac{BC}{D} \right) + \left(\frac{B}{D} \right)x$$

com a recta $y = A + B$, obtém-se:

$$A + B = \left(A + \frac{B}{2} - \frac{BC}{D} \right) + \left(\frac{B}{D} \right)x \Leftrightarrow x_M = C + \frac{D}{2} = 0,081032$$

Pelo que o limite máximo (x_M) de trabalho segundo o modelo SDS é de 0,081 μg .

Em resumo o valor do limite de detecção inferior, obtido para o sensor de OF pelo modelo SDS, é de 0,0380 μg e o limite superior de 0,0810 μg .

A Figura 4.13 apresenta uma representação esquemática da tangente à função no ponto de inflexão, das assíntotas horizontais da função SDS e dos limites de detecção inferior (x_m) e superior (x_M), determinados anteriormente.

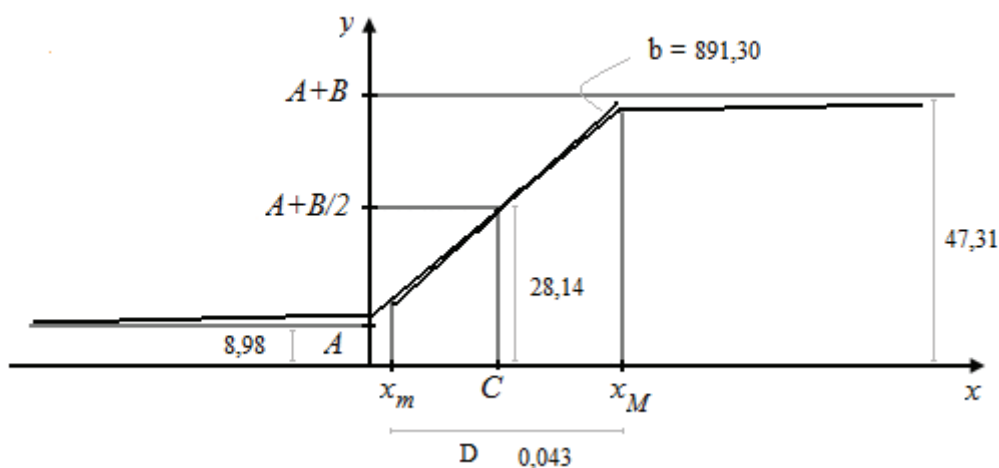


Figura 4.13 - Representação esquemática da tangente à função no ponto de inflexão, das assíntotas horizontais da função SDS e dos limites de detecção inferior e superior.

4.5 Vantagens do modelo SDS relativamente ao modelo linear

O modelo de calibração SDS para além de incluir a zona linear de resposta analítica do sensor definida pela equação da recta $y = -24,92 + 891,30x$, considera também a resposta do sensor de OF para além do limite inferior e do limite superior a essa zona linear. O modelo de calibração linear restringe a análise da resposta analítica do sensor à zona de resposta traduzida pela equação $y = -24,91 + 891,06x$. A utilização do modelo linear para estimativa das figuras de mérito do sensor, nomeadamente no cálculo do limite de detecção, causa alguns problemas em termos de utilidade analítica. Pelo que, o modelo SDS apresenta vantagens analíticas relativamente ao modelo linear.

4.6 Conclusões

Neste capítulo foi estabelecido um modelo de calibração válido para toda a gama de resposta analítica do sensor de fibra óptica. A função obtida para o modelo de

calibração estabelecido é uma função cumulativa simétrica dupla sigmoidal (SDS), a partir da qual foi calculada a sensibilidade do método ($891,3 \text{ dB } \mu\text{g}^{-1}$) que é constante na zona de resposta linear do sensor.

No cálculo do limite de detecção pelo modelo de calibração SDS, foi definido um limite de detecção inferior ($0,038 \mu\text{g}$) e superior ($0,081 \mu\text{g}$).

Comparativamente ao modelo de calibração linear, o modelo SDS descreve mais adequadamente o comportamento do sensor em toda a gama de trabalho.

4.7 Referências

- [1] IUPAC, Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities, *Pure and Applied chemistry* **1995**, 67, 1699-1723.
- [2] B. B. Neto, M. F. Pimentel, M. U. Araújo, Recomendações para calibração em Química Analítica – Parte I. Fundamentos e calibração com um componente (calibração univariada), *Quimica Nova* **2002**, 25, 856-865.
- [3] F. L. Ribeiro, M. C. Ferreira, S. C. Morano, L. R. Silva, R. P. Schneider, Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados, *Quimica Nova* **2008**, 31, 164-172.
- [4] C. Elosua, C. Bariain, I. R. Matias, A. Rodriguez, E. Colacio, A. Salinas-Castillo, A. Segura-Carretero, A. Fernandez-Gutiérrez, Pyridine vapors detection by na optical fibre sensor, *Sensors* **2008**, 8, 847-859.
- [5] L. I. B. Silva, T. A. P Rocha-Santos, A. C. Duarte, Development of a fluorosiloxane polymer coated optical fibre sensor for detection of organic volatile compounds, *Sensors and Actuators B* **2008**, 132, 280-289.
- [6] F. Abdelmalek, J. M. Chovelon, M. Lacroix, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, Optical fibre sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol-gel, *Sensors and Actuators B* **1999**, 56, 234-242.
- [7] A. Abdelghani, N. Jaffrezic-Renault, SPR fibre sensor sensitised by fluorosiloxane polymers, *Sensors and Actuators B* **2001**, 74, 117-123.

- [8] L. F. Capitán-Vallvey, E. Arroyo-Guerrero, M. D. Fernández-Ramos, L. Cuadros-Rodríguez, Logit linearization of analytical response curves in optical disposable sensors based on coextraction for monovalent anions, *Analytica Chimica Acta* **2006**, *561*, 156-163.
- [9] SigmaStat 3.0 (Statistic Software for Windows), Jandel Scientific, Erkrath, Germany, **1994**.
- [10] TableCurve 2D v4 (Curve Fitting Software), Jandel Scientific, Erkrath, Germany, **1996**.
- [11] J. N. Miller, Basic Statistical for Analytical Chemistry Part 2. Calibration and Regression Methods, *Analyst* **1991**, *116*, 3-14.

5. Conclusões

Os sensores químicos de fibra óptica revelam-se particularmente úteis para monitorização ambiental, sobretudo devido ao seu elevado potencial para miniaturização e monitorização *in situ* de analitos potencialmente perigosos em termos de saúde pública ou para aplicações onde as tecnologias mais tradicionais se mostram ineficientes. Estes sensores apresentam, elevada sensibilidade analítica, baixo custo, possibilitando também a obtenção de informação de forma contínua e/ou remota sobre a concentração de um ou mais analitos. Dentro das várias classes de sensores químicos de fibra óptica os sensores baseados em revestimentos poliméricos constituem uma excelente alternativa para monitorização de vapores orgânicos, sobretudo devido ao facto de que pequenas variações no índice de refacção podem implicar alterações significativas nas propriedades da fibra, podendo ser obtida teoricamente extrema sensibilidade para monitorização de diferentes componentes ambientais. Neste trabalho foi explorado o potencial analítico deste tipo de sensores, tendo por objectivos o desenvolvimento de sensores químicos de fibra óptica com elevada sensibilidade e potencial para monitorização *in situ* de gases, sobretudo compostos orgânicos voláteis em ambientes industriais.

Foi desenvolvido um sensor de OF a operar na região do infravermelho utilizando uma secção de 13 mm de uma OF revestida com fluoropolímero de siloxano para monitorização de hidrocarbonetos aromáticos, clorados e alifáticos, para além de álcoois. Foi também desenvolvido um sensor de OF a operar na região do infravermelho (1550 nm) utilizando um revestimento de polidimetilsiloxano para determinação de diferentes classes de VOCs. No âmbito do desenvolvimento de sensores de OF baseados em revestimentos poliméricos para determinação de VOCs, foram efectuados estudos de caracterização da morfologia dos filmes de polímero, tendo-se obtido filmes de revestimento da superfície da OF com uma textura bastante homogénea e extremamente finos, com uma espessura na ordem de alguns nanómetros. Foi ainda desenvolvido um sensor de OF para especiação de benzeno, tolueno e xileno (BTX) utilizando uma fonte óptica (díodo laser) com um comprimento de onda de 635 e 650 nm. O sensor foi aplicado à análise de amostras reais e o seu desempenho analítico comparado com a análise destes compostos por GC-FID. Os sensores desenvolvidos apresentaram elevada capacidade de detecção para as diferentes classes de VOCs analisadas, com um limite de detecção em alguns casos na ordem de alguns nanogramas.

Para além do desenvolvimento de sensores à escala laboratorial foi também desenvolvido um sensor de OF para monitorização *in situ* de BTEX.

Uma das inovações mais marcantes deste trabalho consistiu no desenvolvimento de detectores de fibra óptica acoplados a um cromatógrafo de gás para especiação de álcoois e hidrocarbonetos aromáticos. A metodologia desenvolvida (GC-OF) foi também aplicada à monitorização destes compostos em amostras de ar de atmosferas confinadas de ambientes industriais, constituindo uma excelente alternativa ao método 1405 e 1501 da NIOSH para determinação de álcoois combinados e hidrocarbonetos aromáticos, respectivamente.

Por fim foi efectuado o ajuste da curva de calibração típica do dispositivo de fibra óptica incluindo toda a gama de resposta analítica do mesmo. O modelo de calibração estabelecido é definido por uma função cumulativa dupla simétrica sigmoideal (SDS). No cálculo do limite de detecção pelo modelo de calibração SDS, foi definido um limite de detecção inferior (0,0380 µg) e superior (0,0810 µg) relativamente ao desempenho analítico do sensor de OF. Apesar de mais complexo o modelo de calibração SDS é tão adequado como o modelo linear além de descrever mais adequadamente o comportamento do sensor em toda a gama de trabalho.

Anexo: Tabelas da comparação do desempenho analítico do método GC-OF e GC-FID na determinação de 10 misturas de álcoois e hidrocarbonetos aromáticos

Tabela A1 - Quantidades de ciclohexanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	16,60	41,10	16,57	16,63	0,11	59,78	16,60	16,77	0,31
		41,19	16,68			59,86	16,90		
		41,29	16,80			59,96	17,23		
		41,05	16,52			59,73	16,44		
		41,12	16,60			59,80	16,69		
2	18,97	43,06	18,94	18,96	0,11	60,46	18,96	19,02	0,30
		43,18	19,08			60,58	19,37		
		43,10	18,99			60,50	19,10		
		42,94	18,79			60,34	18,56		
		43,11	19,00			60,51	19,13		
3	21,34	45,09	21,39	21,39	0,09	61,15	21,34	21,34	0,26
		45,12	21,42			61,17	21,44		
		45,01	21,30			61,07	21,08		
		45,03	21,31			61,08	21,12		
		45,21	21,53			61,26	21,73		
4	23,71	46,98	23,67	23,66	0,08	61,83	23,71	23,69	0,22
		46,91	23,59			61,76	23,47		
		47,08	23,79			61,93	24,05		
		46,96	23,64			61,81	23,63		
		46,94	23,63			61,80	23,60		
5	26,08	48,91	26,00	26,02	0,06	62,47	25,94	26,00	0,16
		48,88	25,96			62,44	25,84		
		48,90	25,99			62,47	25,92		
		48,94	26,04			62,51	26,05		
		49,00	26,11			62,57	26,26		

Tabela A2 - Quantidades de ciclohexanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	28,45	50,90	28,40	28,42	0,09	63,20	28,45	28,50	0,25
		50,91	28,41			63,21	28,48		
		50,80	28,29			63,10	28,13		
		50,99	28,52			63,29	28,77		
		50,96	28,48			63,26	28,67		
7	30,82	52,89	30,81	30,72	0,06	63,88	30,82	30,59	0,18
		52,76	30,65			63,75	30,38		
		52,86	30,77			63,85	30,72		
		52,79	30,69			63,78	30,48		
		52,81	30,71			63,80	30,55		
8	33,19	54,82	33,14	33,10	0,10	64,56	33,19	33,09	0,28
		54,81	33,12			64,55	33,16		
		54,90	33,23			64,64	33,46		
		54,73	33,03			64,48	32,90		
		54,68	32,97			64,43	32,73		
9	35,57	56,79	35,51	35,53	0,09	65,25	35,58	35,63	0,24
		56,88	35,63			65,34	35,89		
		56,77	35,49			65,23	35,51		
		56,87	35,61			65,33	35,85		
		56,71	35,42			65,18	35,31		
10	37,94	58,74	37,87	37,84	0,17	65,93	37,94	37,85	0,49
		58,54	37,63			65,74	37,26		
		58,92	38,09			66,11	38,55		
		58,75	37,89			65,95	37,98		
		58,62	37,73			65,82	37,54		

Tabela A3 - Quantidades de 4-metil-2-pentanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	13,79	37,00	13,75	13,82	0,12	56,03	13,79	13,95	0,28
		37,09	13,86			56,13	14,06		
		37,19	13,99			56,24	14,36		
		36,95	13,69			55,98	13,65		
		37,02	13,78			56,06	13,87		
2	15,76	38,56	15,75	15,77	0,11	56,74	15,76	15,82	0,27
		38,68	15,91			56,87	16,13		
		38,60	15,80			56,79	15,88		
		38,44	15,60			56,61	15,40		
		38,61	15,82			56,80	15,91		
3	17,73	40,09	17,71	17,72	0,10	57,45	17,73	17,73	0,24
		40,12	17,75			57,48	17,81		
		40,01	17,62			57,36	17,49		
		40,03	17,63			57,38	17,53		
		40,21	17,86			57,57	18,08		
4	19,70	41,64	19,70	19,69	0,08	58,15	19,70	19,68	0,20
		41,57	19,61			58,08	19,48		
		41,74	19,83			58,26	20,01		
		41,62	19,67			58,13	19,63		
		41,60	19,66			58,12	19,60		
5	21,66	43,17	21,66	21,68	0,06	58,86	21,66	21,71	0,15
		43,14	21,62			58,82	21,57		
		43,16	21,65			58,85	21,64		
		43,20	21,70			58,89	21,76		
		43,26	21,78			58,96	21,94		

Tabela A4 - Quantidades de 4-metil-2-pentanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	23,63	44,71	23,64	23,66	0,09	59,56	23,63	23,67	0,22
		44,72	23,65			59,57	23,66		
		44,61	23,52			59,46	23,34		
		44,80	23,76			59,67	23,91		
		44,77	23,72			59,63	23,82		
7	25,60	46,24	25,60	25,51	0,07	60,27	25,60	25,39	0,16
		46,11	25,43			60,13	25,20		
		46,21	25,56			60,24	25,51		
		46,14	25,47			60,16	25,30		
		46,16	25,50			60,18	25,36		
8	27,57	47,78	27,57	27,54	0,11	60,98	27,57	27,48	0,25
		47,77	27,56			60,97	27,54		
		47,86	27,68			61,07	27,82		
		47,69	27,47			60,89	27,31		
		47,64	27,40			60,83	27,16		
9	29,54	49,32	29,55	29,57	0,09	61,69	29,54	29,59	0,22
		49,41	29,67			61,79	29,83		
		49,30	29,52			61,66	29,48		
		49,39	29,65			61,77	29,78		
		49,24	29,45			61,60	29,30		
10	31,51	50,84	31,50	31,47	0,18	62,39	31,51	31,44	0,44
		50,64	31,24			62,17	30,90		
		51,02	31,73			62,59	32,06		
		50,85	31,52			62,41	31,55		
		50,72	31,35			62,26	31,15		

Tabela A5 - Quantidades de 3-metil-1-butanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	13,87	31,60	13,81	13,89	0,14	49,64	13,87	14,03	0,28
		31,69	13,94			49,73	14,15		
		31,79	14,10			49,83	14,46		
		31,55	13,73			49,59	13,73		
		31,62	13,85			49,66	13,95		
2	15,86	32,86	15,78	15,81	0,14	50,29	15,86	15,92	0,28
		32,98	15,97			50,42	16,24		
		32,90	15,85			50,33	15,99		
		32,74	15,60			50,17	15,48		
		32,91	15,86			50,34	16,02		
3	17,84	34,09	17,72	17,72	0,12	50,94	17,84	17,84	0,25
		34,12	17,76			50,97	17,93		
		34,01	17,60			50,86	17,60		
		34,03	17,62			50,88	17,64		
		34,21	17,90			51,06	18,21		
4	19,82	35,38	19,74	19,73	0,10	51,59	19,82	19,80	0,20
		35,31	19,63			51,52	19,60		
		35,48	19,90			51,70	20,14		
		35,36	19,71			51,57	19,75		
		35,34	19,69			51,56	19,71		
5	21,80	36,61	21,67	21,70	0,08	52,24	21,80	21,86	0,15
		36,58	21,62			52,21	21,70		
		36,60	21,66			52,24	21,78		
		36,64	21,72			52,28	21,90		
		36,70	21,82			52,34	22,09		

Tabela A6 - Quantidades de 3-metil-1-butanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	23,78	38,00	23,86	23,88	0,11	52,89	23,78	23,82	0,23
		38,01	23,87			52,90	23,81		
		37,90	23,71			52,80	23,48		
		38,09	24,00			52,99	24,08		
		38,06	23,96			52,96	23,98		
7	25,77	39,19	25,73	25,62	0,08	53,55	25,77	25,56	0,17
		39,06	25,52			53,41	25,36		
		39,16	25,68			53,52	25,68		
		39,09	25,57			53,44	25,46		
		39,11	25,60			53,47	25,52		
8	27,75	40,52	27,81	27,77	0,13	54,20	27,75	27,66	0,26
		40,51	27,80			54,19	27,72		
		40,60	27,94			54,28	28,00		
		40,43	27,68			54,11	27,48		
		40,38	27,60			54,06	27,33		
9	29,73	41,78	29,79	29,82	0,11	54,85	29,73	29,78	0,23
		41,87	29,94			54,94	30,02		
		41,76	29,76			54,83	29,67		
		41,86	29,92			54,93	29,98		
		41,70	29,67			54,77	29,48		
10	31,71	42,94	31,62	31,58	0,23	55,50	31,71	31,63	0,45
		42,74	31,30			55,29	31,08		
		43,12	31,90			55,69	32,28		
		42,95	31,64			55,51	31,75		
		42,82	31,43			55,38	31,34		

Tabela A7 - Quantidades de 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	16,09	29,80	15,92	16,01	0,16	52,61	15,92	16,07	0,28
		29,89	16,08			52,68	16,19		
		29,99	16,25			52,76	16,49		
		29,75	15,84			52,57	15,78		
		29,82	15,97			52,63	16,00		
2	18,38	31,16	18,34	18,37	0,16	53,28	18,38	18,44	0,27
		31,28	18,55			53,38	18,75		
		31,20	18,41			53,31	18,50		
		31,04	18,13			53,18	18,02		
		31,21	18,43			53,32	18,53		
3	20,68	32,49	20,71	20,71	0,14	53,90	20,68	20,68	0,24
		32,52	20,76			53,93	20,77		
		32,41	20,57			53,84	20,45		
		32,43	20,60			53,85	20,48		
		32,61	20,92			54,00	21,04		
4	22,98	33,78	23,00	22,99	0,11	54,53	22,98	22,96	0,20
		33,71	22,88			54,47	22,76		
		33,88	23,18			54,61	23,29		
		33,76	22,96			54,51	22,91		
		33,74	22,94			54,50	22,88		
5	25,28	35,11	25,37	25,26	0,10	55,13	25,19	25,25	0,15
		34,98	25,14			55,11	25,10		
		35,00	25,18			55,13	25,17		
		35,04	25,25			55,16	25,29		
		35,10	25,36			55,21	25,48		

Tabela A8 - Quantidades de 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	27,58	36,30	27,49	27,51	0,13	55,78	27,58	27,62	0,22
		36,31	27,50			55,79	27,61		
		36,20	27,32			55,70	27,29		
		36,39	27,65			55,86	27,87		
		36,36	27,60			55,83	27,77		
7	29,88	37,79	30,14	30,02	0,09	56,43	29,97	29,76	0,16
		37,66	29,91			56,32	29,57		
		37,76	30,09			56,41	29,88		
		37,69	29,96			56,35	29,67		
		37,71	30,00			56,37	29,73		
8	32,17	38,97	32,24	32,19	0,15	57,07	32,29	32,20	0,25
		38,96	32,22			57,06	32,26		
		39,05	32,38			57,13	32,54		
		38,88	32,09			56,99	32,03		
		38,83	32,00			56,95	31,88		
9	34,47	40,18	34,39	34,42	0,13	57,66	34,47	34,52	0,22
		40,27	34,56			57,74	34,76		
		40,16	34,36			57,64	34,41		
		40,26	34,53			57,72	34,71		
		40,10	34,25			57,59	34,23		
10	36,77	41,54	36,81	36,77	0,26	58,30	36,83	36,75	0,44
		41,34	36,46			58,13	36,22		
		41,72	37,13			58,45	37,38		
		41,55	36,84			58,31	36,87		
		41,42	36,61			58,20	36,47		

Tabela A9 - Quantidades de 1-butanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	14,10	25,66	14,01	14,10	0,16	45,96	13,77	13,94	0,29
		25,75	14,17			46,05	14,05		
		25,85	14,35			46,16	14,37		
		25,61	13,93			45,92	13,62		
		25,68	14,06			45,99	13,85		
2	16,12	26,81	16,08	16,11	0,16	46,69	16,06	16,12	0,28
		26,93	16,30			46,82	16,45		
		26,85	16,15			46,74	16,19		
		26,69	15,87			46,57	15,68		
		26,86	16,17			46,75	16,22		
3	18,13	27,95	18,13	18,13	0,14	47,36	18,13	18,13	0,25
		27,98	18,19			47,38	18,22		
		27,87	18,00			47,28	17,88		
		27,89	18,02			47,29	17,92		
		28,07	18,34			47,47	18,50		
4	20,15	29,08	20,16	20,15	0,12	48,01	20,17	20,16	0,21
		29,01	20,04			47,94	19,95		
		29,18	20,34			48,11	20,50		
		29,06	20,12			47,99	20,10		
		29,04	20,10			47,97	20,07		
5	22,16	30,17	22,12	22,15	0,09	48,63	22,10	22,16	0,16
		30,14	22,07			48,59	22,00		
		30,16	22,11			48,62	22,08		
		30,20	22,18			48,66	22,21		
		30,26	22,29			48,72	22,40		

Tabela A10 - Quantidades de 1-butanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	24,18	31,30	24,16	24,18	0,13	49,28	24,15	24,20	0,23
		31,31	24,17			49,29	24,18		
		31,20	23,98			49,18	23,84		
		31,39	24,32			49,38	24,45		
		31,36	24,27			49,35	24,36		
7	26,19	32,49	26,29	26,17	0,09	50,00	26,41	26,19	0,17
		32,36	26,06			49,87	25,99		
		32,46	26,24			49,97	26,31		
		32,39	26,11			49,90	26,09		
		32,41	26,15			49,92	26,15		
8	28,21	33,59	28,27	28,22	0,15	50,61	28,31	28,21	0,27
		33,58	28,25			50,60	28,28		
		33,67	28,42			50,69	28,57		
		33,50	28,12			50,52	28,04		
		33,45	28,03			50,47	27,88		
9	30,22	34,65	30,18	30,21	0,13	51,21	30,18	30,23	0,23
		34,74	30,35			51,30	30,48		
		34,63	30,14			51,19	30,11		
		34,73	30,32			51,29	30,43		
		34,57	30,04			51,13	29,92		
10	32,24	35,82	32,28	32,24	0,26	51,85	32,18	32,10	0,46
		35,62	31,92			51,64	31,53		
		36,00	32,61			52,03	32,76		
		35,83	32,31			51,86	32,22		
		35,70	32,07			51,73	31,80		

Tabela A11 - Quantidades de 2-metil-1-propanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	13,95	22,70	14,11	14,22	0,20	44,00	13,72	13,97	0,43
		22,79	14,30			44,13	14,14		
		22,89	14,52			44,28	14,62		
		22,65	14,01			43,93	13,50		
		22,72	14,16			44,03	13,84		
2	15,94	23,54	15,94	15,98	0,19	44,68	15,92	16,01	0,42
		23,66	16,20			44,86	16,50		
		23,58	16,03			44,74	16,11		
		23,42	15,68			44,50	15,35		
		23,59	16,05			44,76	16,16		
3	17,93	24,39	17,79	17,80	0,17	45,29	17,89	17,89	0,37
		24,42	17,86			45,34	18,02		
		24,31	17,63			45,18	17,52		
		24,33	17,65			45,20	17,58		
		24,51	18,05			45,47	18,44		
4	19,92	25,28	19,73	19,72	0,14	45,92	19,89	19,86	0,31
		25,21	19,58			45,81	19,55		
		25,38	19,95			46,06	20,37		
		25,26	19,68			45,88	19,78		
		25,24	19,66			45,87	19,73		
5	21,92	26,21	21,76	21,80	0,10	46,54	21,89	21,98	0,23
		26,18	21,69			46,49	21,75		
		26,20	21,74			46,53	21,86		
		26,24	21,83			46,59	22,05		
		26,30	21,96			46,68	22,34		

Tabela A12 - Quantidades de 2-metil-1-propanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	23,91	27,10	23,70	23,73	0,16	47,16	23,90	23,97	0,35
		27,11	23,72			47,18	23,94		
		27,00	23,49			47,02	23,45		
		27,19	23,90			47,30	24,35		
		27,16	23,84			47,26	24,21		
7	25,90	28,09	25,86	25,71	0,11	47,78	25,90	25,57	0,25
		27,96	25,57			47,59	25,28		
		28,06	25,79			47,74	25,75		
		27,99	25,64			47,64	25,42		
		28,01	25,68			47,67	25,52		
8	27,89	29,02	27,89	27,83	0,18	48,40	27,87	27,73	0,40
		29,01	27,87			48,38	27,82		
		29,10	28,07			48,52	28,26		
		28,94	27,70			48,27	27,46		
		28,89	27,60			48,20	27,23		
9	29,89	29,88	29,76	29,79	0,16	49,02	29,88	29,95	0,34
		29,97	29,96			49,16	30,32		
		29,86	29,72			48,99	29,78		
		29,96	29,93			49,14	30,26		
		29,80	29,59			48,91	29,50		
10	31,88	30,84	31,85	31,80	0,31	49,63	31,84	31,72	0,69
		30,64	31,42			49,34	30,88		
		31,02	32,24			49,90	32,70		
		30,85	31,88			49,65	31,90		
		30,72	31,60			49,46	31,28		

Tabela A13 - Quantidades de 2-butanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	14,05	21,60	13,79	13,91	0,21	38,78	13,86	14,02	0,28
		21,69	13,99			38,87	14,13		
		21,79	14,22			38,96	14,44		
		21,56	13,69			38,74	13,72		
		21,63	13,85			38,81	13,94		
2	16,06	22,59	16,05	16,09	0,20	39,46	16,02	16,07	0,27
		22,71	16,33			39,57	16,39		
		22,63	16,14			39,50	16,14		
		22,47	15,78			39,34	15,65		
		22,64	16,17			39,51	16,17		
3	18,07	23,47	18,07	18,07	0,18	40,09	18,06	18,06	0,24
		23,50	18,14			40,12	18,15		
		23,39	17,89			40,02	17,82		
		23,40	17,92			40,03	17,86		
		23,58	18,34			40,21	18,42		
4	20,07	24,34	20,06	20,05	0,15	40,73	20,09	20,07	0,20
		24,27	19,90			40,66	19,87		
		24,44	20,29			40,83	20,40		
		24,32	20,01			40,71	20,02		
		24,30	19,99			40,70	19,99		
5	22,08	25,21	22,06	22,10	0,11	41,34	22,03	22,08	0,15
		25,18	21,99			41,31	21,93		
		25,20	22,04			41,33	22,01		
		25,24	22,13			41,37	22,13		
		25,30	22,27			41,43	22,32		

Tabela A14 - Quantidades de 2-butanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	24,09	26,09	24,08	24,11	0,17	41,96	24,04	24,04	0,21
		26,10	24,10			41,97	24,06		
		25,99	23,86			41,87	23,74		
		26,18	24,29			42,05	24,32		
		26,15	24,22			41,97	24,05		
7	26,10	26,98	26,11	25,96	0,12	42,67	26,29	26,08	0,16
		26,85	25,81			42,54	25,89		
		26,95	26,04			42,64	26,19		
		26,88	25,88			42,57	25,98		
		26,90	25,93			42,59	26,04		
8	28,10	27,87	28,17	28,10	0,19	43,26	28,17	28,08	0,26
		27,86	28,14			43,25	28,14		
		27,95	28,35			43,33	28,42		
		27,79	27,97			43,17	27,90		
		27,74	27,86			43,13	27,75		
9	30,11	28,71	30,08	30,11	0,16	43,85	30,08	30,12	0,22
		28,80	30,29			43,94	30,37		
		28,69	30,04			43,84	30,02		
		28,79	30,26			43,93	30,32		
		28,63	29,90			43,78	29,84		
10	32,12	29,62	32,17	32,11	0,33	44,52	32,21	32,13	0,44
		29,42	31,71			44,33	31,59		
		29,80	32,58			44,69	32,76		
		29,63	32,20			44,53	32,25		
		29,50	31,90			44,41	31,85		

Tabela A15 - Quantidades de 1-propanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	14,00	12,45	13,90	14,05	0,26	28,00	13,84	14,04	0,36
		12,54	14,16			28,09	14,18		
		12,64	14,45			28,19	14,58		
		12,40	13,77			27,95	13,65		
		12,47	13,98			28,02	13,94		
2	16,00	13,16	15,99	16,04	0,26	28,51	15,86	15,94	0,35
		13,28	16,34			28,63	16,34		
		13,20	16,10			28,55	16,02		
		13,04	15,64			28,39	15,39		
		13,21	16,13			28,56	16,06		
3	18,00	13,82	17,93	17,93	0,23	29,04	17,98	17,98	0,31
		13,85	18,01			29,07	18,09		
		13,74	17,70			28,96	17,67		
		13,76	17,74			28,98	17,72		
		13,94	18,27			29,16	18,44		
4	20,00	14,53	20,01	19,99	0,19	29,53	19,92	19,90	0,26
		14,46	19,80			29,46	19,64		
		14,63	20,30			29,63	20,32		
		14,51	19,94			29,51	19,84		
		14,49	19,91			29,49	19,79		
5	22,00	15,21	22,00	22,05	0,14	30,01	21,83	21,90	0,19
		15,18	21,91			29,98	21,71		
		15,20	21,98			30,00	21,80		
		15,24	22,10			30,04	21,96		
		15,30	22,28			30,10	22,20		

Tabela A16 - Quantidades de 1-propanol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	24,00	15,90	24,03	24,07	0,21	30,55	23,98	24,04	0,29
		15,91	24,05			30,56	24,02		
		15,80	23,75			30,45	23,60		
		15,99	24,30			30,64	24,35		
		15,96	24,22			30,61	24,23		
7	26,00	16,64	26,20	26,00	0,15	31,11	26,21	25,94	0,21
		16,51	25,82			30,98	25,69		
		16,61	26,11			31,08	26,09		
		16,54	25,91			31,01	25,81		
		16,56	25,97			31,03	25,89		
8	28,00	17,26	28,02	27,93	0,24	31,59	28,12	28,00	0,33
		17,25	27,99			31,58	28,08		
		17,34	28,26			31,67	28,44		
		17,17	27,77			31,50	27,78		
		17,12	27,63			31,45	27,59		
9	30,00	17,89	29,87	29,91	0,21	32,03	29,87	29,93	0,28
		17,98	30,14			32,12	30,24		
		17,87	29,81			32,01	29,79		
		17,97	30,10			32,11	30,19		
		17,81	29,64			31,95	29,56		
10	32,00	18,64	32,07	32,00	0,42	32,59	32,10	32,00	0,57
		18,44	31,48			32,39	31,30		
		18,82	32,60			32,77	32,81		
		18,65	32,11			32,60	32,15		
		18,52	31,73			32,47	31,63		

Tabela A17 - Quantidades de 2-propenol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	14,84	11,08	14,69	14,84	0,27	22,94	14,83	14,99	0,29
		11,17	14,95			23,03	15,11		
		11,27	15,25			23,13	15,43		
		11,03	14,55			22,89	14,68		
		11,10	14,76			22,97	14,91		
2	16,95	11,81	16,88	16,94	0,26	23,59	16,92	16,98	0,28
		11,93	17,24			23,71	17,31		
		11,85	17,00			23,63	17,05		
		11,69	16,52			23,47	16,54		
		11,86	17,03			23,64	17,09		
3	19,07	12,51	18,99	18,99	0,23	24,26	19,07	19,07	0,25
		12,54	19,08			24,29	19,16		
		12,43	18,76			24,18	18,82		
		12,45	18,80			24,20	18,86		
		12,63	19,34			24,38	19,44		
4	21,19	13,25	21,21	21,19	0,19	24,93	21,22	21,20	0,21
		13,18	21,00			24,86	20,99		
		13,35	21,51			25,03	21,54		
		13,23	21,14			24,91	21,15		
		13,21	21,11			24,89	21,11		
5	23,31	13,94	23,28	23,34	0,14	25,56	23,26	23,32	0,15
		13,91	23,19			25,53	23,16		
		13,93	23,26			25,55	23,23		
		13,97	23,38			25,59	23,36		
		14,03	23,56			25,66	23,56		

Tabela A18 - Quantidades de 2-propenol obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	25,43	14,65	25,42	25,46	0,22	26,20	25,30	25,35	0,23
		14,66	25,44			26,21	25,33		
		14,55	25,13			26,10	25,00		
		14,74	25,70			26,29	25,60		
		14,71	25,61			26,26	25,51		
7	27,55	15,43	27,76	27,56	0,16	26,95	27,71	27,50	0,17
		15,30	27,37			26,82	27,30		
		15,40	27,67			26,92	27,62		
		15,33	27,47			26,85	27,40		
		15,35	27,53			26,87	27,46		
8	29,67	16,08	29,72	29,63	0,25	27,52	29,55	29,45	0,27
		16,07	29,69			27,51	29,52		
		16,16	29,96			27,60	29,81		
		15,99	29,46			27,43	29,27		
		15,94	29,31			27,38	29,12		
9	31,79	16,68	31,52	31,56	0,22	28,18	31,67	31,72	0,23
		16,77	31,80			28,27	31,97		
		16,66	31,46			28,16	31,61		
		16,76	31,76			28,26	31,93		
		16,60	31,28			28,10	31,42		
10	33,91	17,50	33,99	33,91	0,43	28,87	33,89	33,81	0,46
		17,30	33,39			28,67	33,25		
		17,68	34,53			29,05	34,47		
		17,51	34,03			28,88	33,93		
		17,38	33,64			28,75	33,52		

Tabela A19 - Quantidades de benzeno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	0,0575	8,5458	0,0575	0,0574	0,0005	33,0343	0,0579	0,0568	0,0009
		8,8978	0,0580			32,8799	0,0563		
		8,0988	0,0568			32,8465	0,0560		
		8,1878	0,0569			32,8535	0,0561		
		8,6458	0,0577			32,9940	0,0575		
2	0,0600	10,4372	0,0604	0,0597	0,0009	33,2383	0,0600	0,0598	0,0006
		10,0970	0,0599			33,2455	0,0601		
		10,1443	0,0600			33,2567	0,0602		
		10,2080	0,0601			33,1232	0,0588		
		9,0034	0,0582			33,2445	0,0601		
3	0,0625	11,7083	0,0624	0,0623	0,0004	33,4998	0,0627	0,0626	0,0004
		11,6076	0,0622			33,4777	0,0625		
		11,6455	0,0623			33,4654	0,0623		
		11,3452	0,0618			33,4544	0,0622		
		11,9983	0,0628			33,5550	0,0632		
4	0,0650	13,4145	0,0650	0,0650	0,0003	33,7547	0,0653	0,0652	0,0004
		13,3320	0,0649			33,7456	0,0652		
		13,5092	0,0651			33,7312	0,0650		
		13,6824	0,0654			33,8113	0,0659		
		13,2345	0,0647			33,6988	0,0647		
5	0,0675	15,0556	0,0675	0,0675	0,0002	33,9325	0,0671	0,0673	0,0004
		14,9843	0,0674			33,9122	0,0669		
		15,1898	0,0677			33,9999	0,0678		
		15,1030	0,0676			33,9712	0,0675		
		14,7922	0,0671			33,9664	0,0675		

Tabela A20 - Quantidades de benzeno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	0,0700	16,6877	0,0700	0,0701	0,0004	34,2008	0,0698	0,0699	0,0007
		16,5982	0,0699			34,2979	0,0708		
		16,4030	0,0696			34,2230	0,0701		
		16,9872	0,0705			34,2308	0,0702		
		16,8970	0,0703			34,1003	0,0688		
7	0,0725	18,2903	0,0725	0,0724	0,0003	34,4432	0,0723	0,0723	0,0003
		18,3033	0,0725			34,4535	0,0724		
		18,1091	0,0722			34,4331	0,0722		
		18,4567	0,0727			34,3875	0,0718		
		18,0030	0,0720			34,4675	0,0726		
8	0,0750	19,9295	0,0750	0,0750	0,0003	34,7123	0,0751	0,0753	0,0004
		20,0095	0,0751			34,7234	0,0752		
		20,1787	0,0754			34,6785	0,0747		
		19,8010	0,0748			34,7877	0,0759		
		19,6918	0,0746			34,7466	0,0754		
9	0,0775	21,0575	0,0767	0,0774	0,0004	34,9484	0,0775	0,0773	0,0004
		21,4532	0,0773			34,9321	0,0773		
		21,7893	0,0779			34,9123	0,0771		
		21,6210	0,0776			34,8765	0,0768		
		21,3903	0,0772			34,9654	0,0777		
10	0,0800	23,5738	0,0806	0,0800	0,0005	35,2334	0,0804	0,0800	0,0005
		23,1820	0,0800			35,1234	0,0793		
		23,2320	0,0801			35,1927	0,0800		
		23,0820	0,0798			35,1874	0,0799		
		22,7245	0,0793			35,2432	0,0805		

Tabela A21 - Quantidades de tolueno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	0,0575	14,7023	0,0575	0,0573	0,0004	36,0128	0,0561	0,0576	0,0010
		14,1375	0,0568			36,1667	0,0576		
		14,4057	0,0571			36,1319	0,0573		
		14,8923	0,0578			36,2743	0,0587		
		14,5326	0,0573			36,2286	0,0582		
2	0,0600	16,6780	0,0602	0,0602	0,0005	36,4913	0,0608	0,0605	0,0006
		16,4881	0,0599			36,4116	0,0600		
		16,2341	0,0596			36,5529	0,0614		
		17,1981	0,0609			36,4230	0,0601		
		16,7906	0,0603			36,4395	0,0603		
3	0,0625	18,3906	0,0625	0,0625	0,0003	36,6686	0,0625	0,0624	0,0008
		18,5430	0,0627			36,6245	0,0621		
		18,6543	0,0629			36,7814	0,0636		
		18,1063	0,0621			36,5537	0,0614		
		18,3099	0,0624			36,6787	0,0626		
4	0,0650	20,2507	0,0650	0,0652	0,0003	37,0218	0,0659	0,0651	0,0006
		20,1437	0,0649			36,9257	0,0650		
		20,5776	0,0654			36,9474	0,0652		
		20,6788	0,0656			36,9063	0,0648		
		20,4320	0,0652			36,8564	0,0643		
5	0,0675	22,0750	0,0675	0,0674	0,0005	37,1802	0,0675	0,0677	0,0006
		21,4575	0,0666			37,3068	0,0687		
		22,1107	0,0675			37,1792	0,0675		
		22,3468	0,0678			37,1688	0,0674		
		22,2220	0,0676			37,1643	0,0673		

Tabela A22 - Quantidades de tolueno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	0,0700	23,8980	0,0699	0,0697	0,0004	37,3524	0,0692	0,0697	0,0008
		23,7440	0,0697			37,4397	0,0700		
		24,0700	0,0701			37,4082	0,0697		
		23,4703	0,0693			37,3067	0,0687		
		23,4450	0,0693			37,5220	0,0708		
7	0,0725	25,4563	0,0720	0,0723	0,0005	37,6826	0,0724	0,0725	0,0005
		25,4550	0,0720			37,7601	0,0731		
		26,3081	0,0731			37,6770	0,0723		
		25,6854	0,0723			37,6313	0,0719		
		25,5925	0,0722			37,7551	0,0731		
8	0,0750	27,7511	0,0751	0,0751	0,0005	37,9538	0,0750	0,0753	0,0015
		27,5111	0,0748			38,0474	0,0759		
		27,3010	0,0745			38,2057	0,0775		
		28,2781	0,0758			37,8770	0,0743		
		27,8913	0,0753			37,8298	0,0738		
9	0,0775	29,6750	0,0777	0,0777	0,0005	38,2623	0,0780	0,0776	0,0011
		29,0775	0,0769			38,1486	0,0769		
		29,9830	0,0781			38,2959	0,0783		
		30,0012	0,0781			38,0468	0,0759		
		29,7750	0,0778			38,3323	0,0787		
10	0,0800	31,1031	0,0796	0,0801	0,0006	38,3892	0,0792	0,0794	0,0022
		32,2421	0,0811			38,4678	0,0800		
		31,2321	0,0798			38,4506	0,0798		
		31,5450	0,0802			38,0417	0,0759		
		31,4108	0,0800			38,6614	0,0819		

Tabela A23 - Quantidades de etilbenzeno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	0,0575	18,7869	0,0575	0,0573	0,0004	37,3782	0,0575	0,0576	0,0011
		18,6843	0,0573			37,3368	0,0572		
		19,1120	0,0579			37,5876	0,0591		
		18,5454	0,0571			37,2044	0,0561		
		18,3443	0,0569			37,4779	0,0583		
2	0,0600	20,4450	0,0595	0,0599	0,0004	37,7109	0,0601	0,0601	0,0008
		20,8338	0,0600			37,6988	0,0600		
		20,9989	0,0602			37,5860	0,0591		
		21,0123	0,0602			37,8606	0,0613		
		20,3380	0,0594			37,7247	0,0602		
3	0,0625	23,0912	0,0628	0,0624	0,0003	37,9626	0,0621	0,0625	0,0015
		22,8408	0,0625			38,1401	0,0634		
		22,9283	0,0626			37,9874	0,0623		
		22,5544	0,0621			38,2786	0,0645		
		22,4023	0,0620			37,7509	0,0604		
4	0,0650	25,3770	0,0657	0,0649	0,0005	38,3233	0,0649	0,0646	0,0009
		24,8477	0,0650			38,2787	0,0645		
		24,5567	0,0646			38,1401	0,0634		
		24,6785	0,0648			38,2649	0,0644		
		24,3546	0,0644			38,4436	0,0658		
5	0,0675	26,5565	0,0671	0,0675	0,0006	38,5979	0,0670	0,0674	0,0009
		27,1217	0,0678			38,7040	0,0678		
		26,3345	0,0669			38,5559	0,0667		
		26,8547	0,0675			38,8374	0,0689		
		27,4985	0,0683			38,5585	0,0667		

Tabela A24 - Quantidades de etilbenzeno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	0,0700	28,8616	0,0700	0,0700	0,0005	38,9608	0,0698	0,0703	0,0012
		29,2616	0,0705			38,9811	0,0700		
		28,6124	0,0697			39,0717	0,0707		
		28,3240	0,0693			38,8334	0,0688		
		29,1110	0,0703			39,2493	0,0721		
7	0,0725	31,1215	0,0728	0,0726	0,0003	39,3017	0,0725	0,0725	0,0013
		30,7866	0,0724			39,1964	0,0717		
		30,5555	0,0721			39,3874	0,0732		
		30,8686	0,0725			39,5260	0,0742		
		31,2386	0,0730			39,1102	0,0710		
8	0,0750	33,0215	0,0752	0,0749	0,0003	39,6223	0,0750	0,0743	0,0013
		32,6152	0,0747			39,2353	0,0720		
		32,4546	0,0745			39,6811	0,0755		
		32,9998	0,0752			39,5260	0,0742		
		32,8755	0,0750			39,5675	0,0746		
9	0,0775	34,8025	0,0774	0,0775	0,0005	40,0675	0,0785	0,0774	0,0014
		35,2345	0,0779			39,8175	0,0765		
		34,3325	0,0768			39,9428	0,0775		
		34,7644	0,0774			39,7021	0,0756		
		35,4189	0,0782			40,1219	0,0789		
10	0,0800	37,2894	0,0805	0,0801	0,0004	40,2634	0,0800	0,0797	0,0017
		37,3445	0,0806			40,4906	0,0818		
		36,8894	0,0800			40,3754	0,0809		
		36,7647	0,0798			39,9441	0,0775		
		36,6543	0,0797			40,0814	0,0786		

Tabela A25 - Quantidades de *p*-xileno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	0,0575	20,3123	0,0578	0,0577	0,0003	38,1214	0,0575	0,0572	0,0013
		20,4554	0,0580			38,2768	0,0588		
		19,7686	0,0571			37,8781	0,0555		
		20,3210	0,0578			37,9736	0,0563		
		20,0550	0,0575			38,1839	0,0580		
2	0,0600	22,3425	0,0603	0,0601	0,0004	38,1725	0,0579	0,0597	0,0014
		22,1343	0,0601			38,4885	0,0605		
		21,6571	0,0595			38,5934	0,0614		
		22,0710	0,0600			38,2774	0,0588		
		22,4250	0,0604			38,4250	0,0600		
3	0,0625	24,0870	0,0625	0,0627	0,0003	38,7286	0,0625	0,0635	0,0010
		24,3215	0,0628			38,9181	0,0641		
		24,5463	0,0631			38,8998	0,0639		
		23,9887	0,0624			38,9964	0,0647		
		24,2174	0,0627			38,7206	0,0624		
4	0,0650	26,1030	0,0650	0,0652	0,0004	39,0458	0,0651	0,0649	0,0007
		26,3431	0,0653			39,1364	0,0659		
		26,4315	0,0654			39,0061	0,0648		
		25,7653	0,0646			38,9125	0,0640		
		26,5211	0,0655			39,0146	0,0649		
5	0,0675	28,1230	0,0675	0,0677	0,0004	39,3300	0,0675	0,0672	0,0006
		28,6534	0,0682			39,2359	0,0667		
		28,1190	0,0675			39,3793	0,0679		
		27,8790	0,0672			39,3194	0,0674		
		28,4340	0,0679			39,2058	0,0664		

Tabela A26 - Quantidades de *p*-xileno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	0,0700	30,5245	0,0705	0,0701	0,0005	39,5742	0,0695	0,0698	0,0003
		30,6325	0,0706			39,5921	0,0696		
		29,5456	0,0693			39,6028	0,0697		
		30,1350	0,0700			39,6762	0,0703		
		30,2350	0,0701			39,6141	0,0698		
7	0,0725	32,1510	0,0725	0,0725	0,0002	39,9618	0,0727	0,0727	0,0006
		32,0930	0,0724			39,9431	0,0725		
		31,9982	0,0723			39,8790	0,0720		
		32,3434	0,0727			40,0361	0,0733		
		32,0032	0,0723			40,0378	0,0733		
8	0,0750	34,5623	0,0755	0,0751	0,0004	40,2468	0,0750	0,0755	0,0011
		34,1670	0,0750			40,2362	0,0749		
		34,3245	0,0752			40,1832	0,0745		
		33,6270	0,0743			40,3824	0,0761		
		34,4113	0,0753			40,5076	0,0771		
9	0,0775	36,3233	0,0777	0,0775	0,0003	40,6034	0,0779	0,0776	0,0007
		36,5564	0,0780			40,5107	0,0772		
		35,7830	0,0770			40,4857	0,0770		
		36,1830	0,0775			40,6875	0,0786		
		36,2432	0,0776			40,5405	0,0774		
10	0,0800	37,8800	0,0796	0,0799	0,0004	40,9006	0,0804	0,0804	0,0011
		38,1990	0,0800			40,8540	0,0800		
		38,3130	0,0801			40,7946	0,0795		
		38,4536	0,0803			40,8443	0,0799		
		37,7434	0,0794			41,1315	0,0823		

Tabela A27 - Quantidades de *m*-xileno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	0,0575	20,3219	0,0570	0,0573	0,0004	39,9575	0,0575	0,0580	0,0013
		20,7369	0,0575			39,9449	0,0574		
		20,8576	0,0576			40,0715	0,0583		
		20,1325	0,0568			40,3425	0,0601		
		20,9877	0,0578			39,8162	0,0566		
2	0,0600	23,2343	0,0606	0,0602	0,0003	40,3120	0,0599	0,0600	0,0007
		22,7720	0,0600			40,4801	0,0610		
		22,9986	0,0603			40,2054	0,0591		
		22,5425	0,0597			40,3291	0,0600		
		23,1172	0,0604			40,3179	0,0599		
3	0,0625	24,8071	0,0625	0,0625	0,0003	40,7154	0,0625	0,0625	0,0007
		24,5420	0,0622			40,6881	0,0624		
		24,9870	0,0627			40,5794	0,0616		
		25,1213	0,0629			40,8681	0,0636		
		24,6534	0,0623			40,7040	0,0625		
4	0,0650	27,4350	0,0657	0,0651	0,0004	41,1131	0,0652	0,0652	0,0005
		26,6353	0,0647			41,0724	0,0649		
		26,5546	0,0646			41,0859	0,0650		
		26,8423	0,0650			41,0612	0,0648		
		27,1083	0,0653			41,2509	0,0661		
5	0,0675	29,1125	0,0678	0,0673	0,0003	41,4715	0,0676	0,0678	0,0003
		28,4236	0,0669			41,4848	0,0677		
		28,5421	0,0671			41,4963	0,0677		
		28,8774	0,0675			41,5859	0,0683		
		28,7875	0,0674			41,4621	0,0675		

Tabela A28 - Quantidades de *m*-xileno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	0,0700	30,9125	0,0700	0,0699	0,0002	41,8382	0,0700	0,0700	0,0007
		30,5677	0,0696			41,8458	0,0701		
		31,1233	0,0703			41,9941	0,0710		
		30,8750	0,0700			41,7178	0,0692		
		30,7770	0,0698			41,8183	0,0699		
7	0,0725	33,4324	0,0731	0,0725	0,0004	42,1872	0,0723	0,0724	0,0004
		32,6778	0,0722			42,2007	0,0724		
		32,9476	0,0725			42,2943	0,0730		
		32,5544	0,0720			42,1319	0,0720		
		33,1112	0,0727			42,2145	0,0725		
8	0,0750	34,9828	0,0750	0,0749	0,0003	42,5905	0,0750	0,0749	0,0011
		35,2215	0,0753			42,5754	0,0749		
		34,6777	0,0746			42,8328	0,0766		
		34,8870	0,0749			42,4071	0,0738		
		34,5544	0,0745			42,4660	0,0742		
9	0,0775	37,2348	0,0778	0,0776	0,0003	42,9209	0,0772	0,0774	0,0007
		37,0179	0,0775			42,9464	0,0774		
		37,3457	0,0779			42,9667	0,0775		
		36,7623	0,0772			43,1029	0,0784		
		37,1111	0,0776			42,7970	0,0764		
10	0,0800	39,5122	0,0806	0,0802	0,0004	43,3428	0,0800	0,0797	0,0010
		39,0530	0,0800			43,5207	0,0812		
		38,7565	0,0796			43,2454	0,0794		
		39,6453	0,0807			43,0954	0,0784		
		39,2314	0,0802			43,2768	0,0796		

Tabela A29 - Quantidades de *o*-xileno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 1 a 5.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
1	0,0575	22,4322	0,0581	0,0575	0,0004	41,8454	0,0573	0,0573	0,0010
		21,7610	0,0573			42,0970	0,0586		
		21,6785	0,0572			41,6084	0,0562		
		21,9122	0,0575			41,6844	0,0565		
		21,8516	0,0574			41,9050	0,0576		
2	0,0600	24,0213	0,0600	0,0601	0,0004	42,3640	0,0599	0,0602	0,0008
		24,2343	0,0602			42,3776	0,0600		
		24,5243	0,0606			42,5089	0,0607		
		23,6732	0,0596			42,6569	0,0614		
		24,1323	0,0601			42,2163	0,0592		
3	0,0625	26,1403	0,0625	0,0627	0,0005	42,8715	0,0625	0,0626	0,0007
		26,5432	0,0630			42,8971	0,0626		
		26,8754	0,0634			42,8490	0,0624		
		25,6457	0,0619			42,7310	0,0618		
		26,4546	0,0629			43,1391	0,0638		
4	0,0650	28,6632	0,0655	0,0650	0,0003	43,3535	0,0649	0,0650	0,0005
		28,2543	0,0650			43,5320	0,0658		
		28,1039	0,0648			43,4151	0,0652		
		27,8733	0,0645			43,3113	0,0647		
		28,3330	0,0651			43,3208	0,0647		
5	0,0675	30,8968	0,0681	0,0675	0,0004	43,7194	0,0667	0,0676	0,0007
		30,0002	0,0671			43,8015	0,0671		
		30,5555	0,0677			44,0679	0,0684		
		30,2435	0,0674			43,9884	0,0680		
		30,1112	0,0672			43,9339	0,0678		

Tabela A30 - Quantidades de *o*-xileno obtidas com os métodos GC-OF e GC-FID nas misturas de 6 a 10.

Mistura	Valor esperado (µg)	GC-OF				GC-FID			
		ΔdB (dB)	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)	Área	(µg)	Média (µg)	Desvio padrão (µg)
6	0,0700	32,4824	0,0700	0,0699	0,0003	44,3602	0,0699	0,0703	0,0007
		32,7465	0,0703			44,3827	0,0700		
		31,9982	0,0694			44,5959	0,0711		
		32,2240	0,0697			44,2963	0,0696		
		32,3323	0,0698			44,6034	0,0711		
7	0,0725	34,5965	0,0725	0,0724	0,0004	44,9815	0,0730	0,0730	0,0007
		34,7465	0,0727			44,8840	0,0725		
		34,0880	0,0719			44,7892	0,0720		
		35,0012	0,0730			45,0690	0,0734		
		34,2344	0,0721			45,1625	0,0739		
8	0,0750	36,9099	0,0752	0,0751	0,0004	45,3486	0,0748	0,0749	0,0005
		36,5542	0,0748			45,3853	0,0750		
		36,6753	0,0750			45,5319	0,0757		
		37,3215	0,0757			45,2515	0,0743		
		36,3456	0,0746			45,3383	0,0748		
9	0,0775	38,9988	0,0777	0,0773	0,0005	45,8553	0,0773	0,0772	0,0010
		38,2343	0,0768			45,8865	0,0775		
		38,4565	0,0771			45,4702	0,0754		
		38,5552	0,0772			45,9396	0,0778		
		39,2399	0,0780			45,9304	0,0777		
10	0,0800	41,3066	0,0804	0,0802	0,0006	46,3878	0,0800	0,0808	0,0009
		40,6766	0,0797			46,4035	0,0801		
		40,9386	0,0800			46,5083	0,0806		
		40,5886	0,0796			46,6297	0,0812		
		41,8210	0,0810			46,8156	0,0821		